

# Funktionalisierung von porösen Aluminiumoxidmembranen für eine elektrodialytische Abtrennung von Oleationen

Dissertation  
Jonathan Stott, Dipl. -NanoSc.  
Oktober 2019



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

---

# **Funktionalisierung von porösen Aluminiumoxidmembranen für eine elektrodialytische Abtrennung von Oleationen**

**Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt**

zur Erlangung des Grades

Doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)

**Dissertation**

**von Jonathan Stott, Dipl.-NanoSc.**

Erstgutachter: Prof. Dr. Jörg J. Schneider

Zweitgutachterin: Prof. Dr. Annette Andrieu-Brunsen

Darmstadt 2019

---

---

Dissertation Jonathan Stott "Funktionalisierung von porösen Aluminiumoxidmembranen für eine elektrodialytische Abtrennung von Oleationen"

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

Tag der Einreichung: 25. Oktober 2019

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Dezember 2019

Veröffentlicht unter CC BY-NC-SA 4.0 International  
<https://creativecommons.org/licenses/>

---

---

## **Vorwort**

---

Teile dieser Arbeit wurden im Rahmen des BMBF Forschungsprojektes „nanoFast“ (Förderkennzeichen 13XP5027A) der Fa. Nanoscience for life GmbH & Co. KG in Kooperation mit den Forschungsverbundpartnern Fachgebiet Anorganische Chemie des Eduard-Zintl-Institutes für Anorganische und Physikalische Chemie der TU Darmstadt und der Fa. Kerafol GmbH, Eschenbach, angefertigt. Eine Patentanmeldung ausgewählter Ergebnisse ist erfolgt (WO 2018/042060 A1 und EP 3290101 A1).

---



---

## Danksagung

---

Ich danke meinem Onkel Georg Ulrich Weiß. Er war wie ein Vater für mich und achtete stets darauf, dass mein Bruder und ich die bestmögliche Ausbildung bekamen.

Herrn Prof. Dr. Jörg J. Schneider danke ich für die Möglichkeit, die vorliegende Dissertation anzufertigen. Er nahm mich als externen Mitarbeiter in seinem Arbeitskreis auf und stand mir jederzeit mit Rat und Tat zur Seite. Seine vollumfängliche Unterstützung erkenne ich Herrn Prof. Dr. Jörg J. Schneider sehr hoch an.

Ebenfalls danken möchte ich Herrn Prof. Dr. med. Ulrich Dietz und der Nanoscience for life GmbH für die Möglichkeit, die vorliegende Dissertation berufsbegleitend anzufertigen sowie für die Bereitstellung des Forschungsthemas.

Frau Prof. Dr. Annette Andrieu-Brunsen danke ich für die Übernahme der Koreferentschaft dieser Arbeit. Frau Prof. Dr. Barbara Albert und Herrn Prof. Dr. Wolfgang Ensinger gilt ebenfalls ein herzlicher Dank für die Übernahme der Fachprüfung.

In besonderem Maße möchte ich mich bei Herrn Dr. Mathias Nowotny und Herrn Dr. Jörg Engstler bedanken. Ohne deren fachliche und persönliche Unterstützung wäre diese Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen.

Für die instrumentellen Messungen verschiedenster Art gilt mein Dank Frau Ildiko Balog, Herrn Dr. Rudolf Hoffmann, Herrn Thorsten Bies und Frau Heike Herbert. Desweiteren ist allen Mitarbeitern und Einrichtungen im Fachbereich Chemie herzlichst zu danken.

Ein außergewöhnlicher Dank gilt dem gesamten Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Jörg. J. Schneider. Jede einzelne Mitarbeiterin und jeder einzelne Mitarbeiter ist jederzeit und bedingungslos bereit jemandem zu helfen, der Hilfe benötigt. Die gegenseitige Unterstützung ist großartig und sehr vorbildlich. Ich bin dankbar ein Teil dieses Arbeitskreises gewesen sein zu dürfen.

Zuletzt danke ich meiner Familie und meinen Freunden für ihre Unterstützung.

---

---

## Kurzfassung

---

Die vorliegende Arbeit behandelt die Funktionalisierung von porösen Aluminiumoxidmembranen und deren Eigenschaften bezüglich einer elektrodialytischen Abtrennung von Oleationen aus einer wässrigen Elektrolytlösung. Die Funktionalisierung der Porenoberfläche der Aluminiumoxidmembranen erfolgt anhand eines "grafting-to"- sowie eines "grafting-from"-Anbindungsprozesses von verschiedenen Polymeren. Die Charakterisierung der angebundenen Polymere sowie die Untersuchung des Ionentransports durch die funktionalisierten Membranen während den elektrodialytischen Messungen bilden die Schwerpunkte dieser Arbeit. Ein selektiver Ionentransport wird durch einen einsetzenden elektroosmotischen Flusses maßgeblich beeinträchtigt. Die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit behandeln primär die Oberflächenfunktionalisierung der anorganischen Membranen, welche eine vollständige Eliminierung des elektroosmotischen Flusses bewirken kann.

Membranen aus porösem anodisch oxidiertem Aluminiumoxid (PAOX-Membranen) mit einer nominellen Porengröße von 100 Nanometern werden durch eine oberflächeninduzierte ringöffnende Polymerisation von N-Carbonsäureanhydriden (NCAs) funktionalisiert. Die verwendeten Charakterisierungsmethoden (Infrarotspektroskopie, Rasterelektronenmikroskopie und Kontaktwinkelmessungen) bestätigen eine erfolgreiche Anbindung von Polymeren an die Porenoberflächen. Eine Hydrophobisierung der Porenoberfläche durch eine Funktionalisierung mit Polyphenylalanin (pPA) bewirkt eine Verstärkung des elektroosmotischen Flusses gegenüber einer unmodifizierten PAOX-Membran. Die Ursachen dieser Beobachtung sind eine erhöhte Adsorption von Oleationen an der Porenoberfläche und eine Verringerung der Porengröße durch den angebundenen Polymerfilm. Eine Funktionalisierung mit Polyglutaminsäure- $\gamma$ -benzylester (pBzG) oder mit verschiedenen Polylysin-Derivaten führt zu einer Blockierung der Poren, welche den Transport von Oleationen durch die Membran behindert.

In einem weiteren Abschnitt der Arbeit werden Membranen aus gesinterten Korundpartikeln (ALOX-Membranen), welche eine mittlere Porengröße von etwa  $1.3\ \mu\text{m}$  besitzen, mit NCA-Monomeren funktionalisiert. In den Untersuchungen wird der Befund bestätigt, dass eine Hydrophobisierung der Porenoberfläche durch pBzG oder pPA sowie eine Verringerung der Porengröße der ALOX-Membranen zu einem signifikanten Anstieg des elektroosmotischen Flusses führt. In dieser Arbeit konnte erstmals eine dreidimensionale, netzwerkartige Struktur aus agglomerierten pPA- $\alpha$ -Helices innerhalb des Porenvolumens einer ALOX-Membran realisiert werden. Diese Strukturen ermöglichen in Kombination mit Polyethylenimin (PEI) als Akzeptorkammer Elektrolyt, zumindest zeitweise, eine effektive Eliminierung des EOFs und einen migrationsbasierenden Oleationentransport durch die Membranen. Der einsetzende EOF geht auf eine Deformation der dreidimensionalen Struktur der agglomerierten Polymere zurück. Polymere mit kationischen Seitengruppen aus quartären Tetraalkylammonium- oder Methylimidazolium-Funktionalitäten bewirken eine Eliminierung oder sogar eine Umkehr des EOFs. Im Falle eines ausbleibenden EOFs findet aufgrund der höheren elektrophoretischen Mobilität des Elektrolyten Arginin sowie des vermuteten Transports von Hydroxidionen anhand des Grothuß-Mechanismus kein effektiver Oleationentransport durch die funktionalisierte Membran statt.

---

---

## Abstract

---

The present work addresses the functionalization of porous aluminium oxide membranes and their properties with respect to the development of novel strategies for successful separation of oleate ions from an aqueous solution via electrodialysis. The surface functionalization of the pores is achieved by a grafting-from process or a grafting-to process using different polymers. The chemical and material characterization of the grafted polymers and the subsequent strategies to determine ion transport through the functionalized membranes during the electrodialytical separation is the central theme of this work. The selective ion transport is adversely affected by the onset of the electroosmotic flow (EOF). The primary investigations conducted within this work focus on the modifications of the inorganic membranes by chemical modifications of the pores, which can aid in almost complete elimination of the electroosmotic flow.

Porous anodized aluminium oxide membranes (PAOX-membranes) with an average pore diameter of 100 nm are functionalized via surface-initiated polymerization of N-carboxyanhydrides (NCAs). Infrared spectroscopy, scanning electron microscopy and contact angle measurements confirm the chemical species as well as modified microstructure of the grafted polymers. The hydrophobization of the pores due to the polyphenylalanine (pPA) functionalization leads to significant amplification of the observed EOF in comparison to the native PAOX-membrane due to enhanced adsorption of oleate ions on the hydrophobic surface as well as a reduced pore diameter. Attempts to functionalize the membranes with similar polypeptides such as polybenzylglutamate (pBzG) or derivatives of polylysine (pLys) result in clogged membrane pores, which consequently prevents the transport of the oleate ions through the membrane.

A further extension of this work focuses on the utilization of membranes made of sintered corundum particles (ALOX-membranes) with a larger pore size (average pore diameter  $\sim 1.3 \mu\text{m}$ ) functionalized with NCA-monomers. The subsequent investigations confirm the result that the EOF is amplified significantly by the simultaneous surface hydrophobization and the reduction of the pore diameter of ALOX-membranes. In this work, grafted polymers, which consist of a three-dimensional network of agglomerated pPA- $\alpha$ -helices could be successfully grafted within the porevolume of the ALOX-membrane. In combination with polyethylenimine (PEI) as an electrolyte, these structures eliminate the EOF and enable the migration of oleate ions for the initial electrodialytic measurements followed by a gradual onset of the EOF. The onset of the EOF occurs as a result of the deformation of the network structures of the pPA- $\alpha$ -helices which in turn increases the pore diameter. Such polymers with cationic sidechains of quaternary ammonium- or imidazoliumgroups can eliminate or reverse the EOF. In absence of the EOF the effective migration of oleations through the functionalized membrane is inhibited, because of the higher electrophoretic mobility of the electrolyte arginine and the assumed transport of hydroxide ions due the Grothuß-mechanism.

---

---

## Inhaltsverzeichnis

---

Danksagung

Kurzfassung

Abstract

Abkürzungsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung .....	1
2	Aufgabenstellung und Gliederung der Arbeit .....	4
3	Grundlagen .....	5
3.1	Eigenschaften poröser Aluminiumoxidmembranen.....	5
3.2	Funktionalisierung poröser Aluminiumoxidmembranen .....	8
3.3	Oberflächeninduzierte ringöffnende Polymerisation von NCA-Monomeren .....	10
3.4	Oberflächeninduzierte NMP und ATRP .....	13
3.5	Ultrafiltration, Dialyse und Elektrodialyse .....	17
3.6	Adsorption, Konzentrationspolarisation und Exclusion-Enrichment-Effekt.....	20
3.7	Elektroosmotischer Fluss.....	24
4	Ergebnisse und Diskussion.....	27
4.1	Verwendetes System für die elektrodialytische Untersuchungen.....	30
4.2	Funktionalisierung und Charakterisierung von PAOX-Membranen mittels SI-ROP von NCA-Monomeren .....	35
4.2.1	Unmodifizierte PAOX-Membranen.....	35
4.2.2	Polyglutaminsäure- $\gamma$ -benzylester funktionalisierte PAOX-Membranen .....	46
4.2.3	Polyphenylalanin funktionalisierte PAOX-Membranen.....	54
4.2.4	Einfluss des immobilisierten Initiators auf die Polyphenylalanin-Funktionalisierung.....	62
4.2.5	Einfluss des Lösungsmittels auf die Polyphenylalanin-Funktionalisierung .....	66
4.2.6	Polylysin funktionalisierte PAOX-Membranen.....	71
4.2.7	Umsetzung der mit Polylysin funktionalisierten PAOX-Membranen mit 1-Ioddodecan .....	78
4.2.8	Umsetzung der mit Polylysin-funktionalisierten PAOX-Membranen mit Benzylbromid .....	82
4.2.9	Umsetzung der mit Polylysin funktionalisierten PAOX-Membranen mit Pyrazol-1-carboxamidinmonohydrochlorid .....	86
4.2.10	Zwischenfazit I mit kapitelübergreifender Auswertung .....	93
4.3	Funktionalisierung und Charakterisierung von ALOX-Membranen mittels SI-ROP von NCA-Monomeren .....	94
4.3.1	Unmodifizierte ALOX-Membranen.....	94
4.3.2	Polyglutaminsäure- $\gamma$ -benzylester funktionalisierte ALOX-Membranen.....	98
4.3.3	Polyphenylalanin funktionalisierte ALOX-Membranen .....	104
4.3.4	Einfluss von Dichlormethan auf die Polyphenylalanin-Funktionalisierung .....	108
4.3.5	Zwischenfazit II mit kapitelübergreifender Auswertung .....	120
4.3.6	Polylysin funktionalisierte ALOX-Membranen.....	123
4.3.7	Polylysin-Guanidinyll funktionalisierte ALOX-Membranen.....	128
4.3.8	Polylysin-Methyl funktionalisierte ALOX-Membranen .....	132
4.3.9	Polylysin-Benzyl funktionalisierte ALOX-Membranen .....	141

4.3.10	Polylysine- $C_{12}$ funktionalisierte ALOX-Membranen .....	145
4.3.11	Zwischenfazit III mit kapitelübergreifender Auswertung.....	148
4.4	Untersuchungen zur Funktionalisierung von Aluminiumoxidmembranen mittels radikalischer Polymerisation von Vinylbenzylchlorid und dessen Derivaten .....	151
4.4.1	Anbindung von Polyvinylbenzylchlorid mittels der "grafting through"-Methode.....	153
4.4.2	Anbindung von Poly-1-vinylbenzyl-3-methylimidazoliumchlorid mittels der "grafting from"-Methode .....	160
4.4.3	Anbindung von Polyvinylbenzylchlorid mittels der "grafting to"-Methode und anschließender Derivatisierung.....	167
4.4.4	Zwischenfazit IV mit kapitelübergreifender Auswertung.....	179
5	Experimentalteil .....	184
5.1	Allgemeine Angaben .....	184
5.1.1	Gaschromatographischer Oleatnachweis [in Gegenwart von Albumin] .....	184
5.1.2	Photospektrometrischer Albuminnachweis <sup>[214]</sup> .....	186
5.1.3	Liste der verwendeten Geräte .....	187
5.1.4	Verwendete Materialien und Chemikalien .....	188
5.2	NCA-Funktionalisierung von porösen Aluminiumoxidmembranen.....	188
5.2.1	Silanisierung von Aluminiumoxidmembranen mit 3-Aminopropyltrimethoxysilan (APTMS) .....	188
5.2.2	Anbindung von Polydopamin (PDOPA) an PAOX-Membranen.....	189
5.2.3	Anbindung von Polyethylenimin (PEI) an PAOX-Membranen .....	189
5.2.4	Synthese von N-Carbonsäureanhydriden von $\alpha$ -Aminosäuren (NCA) <sup>[111]</sup> .....	189
5.2.5	NCA-Funktionalisierung von Aluminiumoxidmembranen .....	190
5.2.6	Entschüttung von Poly-Z-Lysin-Filmen .....	191
5.2.7	Freiätzung der Aluminiumoxid-Membranen mit Sauerstoffplasma.....	191
5.2.8	Umsetzung von pLys funktionalisierten Aluminiumoxidmembranen mit Pyrazol-1-carboxamidinmonohydrochlorid .....	191
5.2.9	Umsetzung von pLys funktionalisierten Aluminiumoxidmembranen mit Iodmethan.....	191
5.2.10	Umsetzung von pLys funktionalisierten Aluminiumoxidmembranen mit Benzylbromid .....	192
5.2.11	Umsetzung von pLys funktionalisierten Aluminiumoxidmembranen mit 1-Ioddodecan .....	192
5.3	Funktionalisierung von ALOX-Membranen mit Poly-1-vinylbenzyl-3-methylimidazoliumchlorid .....	193
5.3.1	Silanisierung von ALOX-Membranen mit 3-(Methacryloyloxy)propyltrimethoxysilan .....	193
5.3.2	Synthese und Anbindung von 2-(4-(chloromethyl)phenyl)-2-((2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)oxy)ethylbenzoat (Alkoxyamin) <sup>[287,288]</sup> .....	193
5.3.3	Anbindung von pVBC mittels "grafting through" und "grafting from" .....	194
5.3.4	Umsetzung einer pVBC-ALOX-Membran mit 1-Methylimidazol.....	194
5.3.5	Umsetzung einer APTES-PAOX-Membranen mit 2-Bromo-2-Methylpropionylbromid.....	195
5.3.6	Synthese von 1-(4-Vinylbenzyl)-3-methylimidazolium bis(trifluormethansulfonyl)-imid (VBC-MeImTf <sub>2</sub> N) .....	195
5.3.7	Synthese von Kupfer(I)bromid .....	196
5.3.8	Synthese von Ethyl-2-bromo-2-methylpropionat (EBiB).....	196
5.3.9	Anbindung von pVBC-MeImTf <sub>2</sub> N an Aluminiumoxidmembranen .....	196

---

5.3.10	Polykondensation von APTMS auf ALOX-Membranen.....	197
5.3.11	Synthese und Anbindung von Polyvinylbenzylchlorid (pVBC) mittels "grafting to" .....	197
6	Zusammenfassung und Ausblick .....	198
7	Literaturverzeichnis .....	202
	Erklärung A.....	210
	Erklärung B .....	211
	Anhang .....	I-VI

---

## Abkürzungsverzeichnis

---

AAM	Anionenaustauschmembran
AK	Akzeptorkammer
ALOX	$\alpha$ -Korundpartikel
APTMS	3-Aminopropyltrimethoxysilan
ATRP	Atom Transfer Radikal Polymerisation
BiBB	2-Bromo-2-Methylpropionylbromid
BPM	Bipolare Membran
BPO	Dibenzoylperoxid
BzG	Glutaminsäure- $\gamma$ -benzylester, Benzylglutamat
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung (engl. chemical vapor deposition)
CuBr	Kupfer(I)bromid
CuBr <sub>2</sub>	Kupfer(II)bromid
DK	Donorkammer
DM	Dialysemembran
DOPA	Dopamin/ 4-(2-Aminoethyl)benzol-1,2-diol
ED	Elektrodialyse
EDM	Elektrodialysemembran
EEE	Exclusion Enrichment Effect
EOF	Elektroosmotischer Fluß (engl. electroosmotic flow)
FK	Filterkeramik
FP	Freie Polymerisation
HB	Hünig-Base, Diisopropylethylamin
IAM	Ionenaustauschmembran
ID	1-Ioddodecan
IR	Infrarot-Spektroskopie
KAM	Kationenaustauschmembran
LF	Leitfähigkeit
MAPTMS	3-(Methacryloyloxy)propyltrimethoxysilan
NCA	N-Carbonsäureanhydrid
NMP	Nitroxid-vermittelte Polymerisation
OA	Oleation, deprotonierte Ölsäure
PA	Phenylalanin
PAAM	Poröse Anionenaustauschmembran
PAOX	Poröses anodisch oxidiertes Aluminiumoxid

---

pBzG	Polyglutaminsäure- $\gamma$ -benzylester
PDOPA	Polydopamin
PEI	Polyethylenimin
pLys	Polylysin
PMDETA	N,N,N',N'',N'''-Pentamethyldiethylentriamin
pPA	Polyphenylalanin
PRE	Persistenter Radikal Effekt (engl. persistent radical effect)
pVBC	Polyvinylbenzylchlorid
pVBCMeImCl	Poly-1-vinylbenzyl-3-methylimidazoliumchlorid
pVBCMeImOA	Poly-1-vinylbenzyl-3-methylimidazoliumoleat
p-Z-Lys	Poly-Z-Lysin
REM	Rasterelektronenmikroskopie
ROP	Ringöffnende Polymerisation
SIP	Oberflächeninduzierte Polymerisation (engl. surface-initiated polymerisation)
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy Radikal
Z-Lys	Z-Lysin, Benzyloxycarbonylgruppe geschütztes Lysin



---

## 1 Einleitung und Aufgabenstellung

---

Selektive Membranen spielen in der Natur und Technik eine entscheidende Rolle in zahlreichen Separationsprozessen. Eine Membran stellt dabei eine Barriere zwischen zwei angrenzenden Phasen dar, welche einen selektiven Stoffaustausch ermöglicht. Die Separation beruht auf unterschiedlichen Transportraten von verschiedenen Stoffen durch die Membran. Als treibende Kraft für den Stofftransport dienen u. a. Druck- (Konvektion), Konzentrations- (Diffusion) oder Potentialgradienten (Migration).<sup>[1]</sup> Die Filtration und die Umkehrosmose sind druckgetriebene Separationsprozesse, bei denen größenselektive poröse Membranen eingesetzt werden. Filtrationsprozesse haben jedoch den Nachteil, dass die Poren der eingesetzten Membranen zunehmend durch makromolekulare Stoffe oder unlösliche Partikel verstopfen können.<sup>[2,3]</sup> Die Membranen müssen dementsprechend häufig ersetzt oder gereinigt werden. In einem Konzentrationsgradientengetriebenen Prozess, wie der Dialyse, ist eine Blockierung der Poren weit weniger ein Problem. Hierbei werden poröse Membranen eingesetzt, welche eine Separation bezüglich der Größe oder Ladung eines Stoffes ermöglichen.<sup>[1,4,5]</sup> Der Konzentrationsunterschied auf beiden Seiten der Membran muss bei der Dialyse stets hoch gehalten werden, um eine konstant hohe Transportrate zu gewährleisten. Der Prozess der Elektrodialyse wird durch eine angelegte Potentialdifferenz getrieben und beruht auf einer Separation von geladenen Stoffen durch ionenselektive nicht-poröse Membranen (Ionenaustauschmembranen).<sup>[6,7]</sup> Die Transportraten der Ionen hängen hierbei u. a. von der angelegten Potentialdifferenz ab. Das Anwendungsgebiet von nicht-porösen Ionenaustauschmembranen ist auf niedermolekulare bzw. anorganische Ionen beschränkt. Für praktikable Ionenaustauschmembranen liegt die Obergrenze des Molekulargewichtes eines Anions in einem Bereich zwischen 150 und 200 Dalton.<sup>[8–11]</sup> GUDERNATSCH *et al.* entwickelten eine nicht-poröse Ionenaustauschmembran für Anionen mit einem Molekulargewicht von 350 Dalton.<sup>[12]</sup> Dabei führt die Anwesenheit ionischer Tenside in besonderem Maße zu einer dauerhaften Blockierung von nicht-porösen Ionenaustauschmembranen.<sup>[13–15]</sup>

Ziel dieser Arbeit ist die Durchführung von grundlegenden Untersuchungen bezüglich einer neuartigen Ionenaustauschermembran, welche die Separation des anionischen Tensids Oleat (281 Dalton) ermöglicht. Freie Fettsäuren, wie z.B. Ölsäure, fallen als Nebenprodukt bei der Raffination von Pflanzenölen an. Die Entsäuerung des Rohöls erfolgt hauptsächlich durch Neutralisation mit Natriumhydroxid oder durch Destillation.<sup>[16,17]</sup> Der Ausbeuteverlust (Neutralisation) und der Energieverbrauch (Destillation) tragen hierbei wesentlich zu den Kosten der Raffination bei. Darüber hinaus wurden für die Abtrennung der Fettsäuren bereits membranbasierende Verfahren untersucht, welche den Einsatz von Chemikalien sowie den Energieverbrauch erheblich reduzieren könnten. Die Separation von Fettsäuren und Triglyceriden in vorbehandelten Rohölen erfolgt hierbei druckgetrieben mit Hilfe von nicht-porösen (Umkehrosmose) oder porösen (Nanofiltration) Membranen.<sup>[22–24]</sup> Eine effektive Selektivität ist allerdings aufgrund des geringen Unterschieds der Molekulargewichte kaum vorhanden. Eine alternative Variante der Entsäuerung stellt die Extraktion mit einem Alkohol-Wasser-Gemisch dar.<sup>[18–20]</sup> Hierbei werden die freien Fettsäuren in dem polareren Gemisch angereichert. Für die Rückgewinnung der Fettsäuren ist eine Anreicherung in dem polaren Extrakt ebenfalls mit Hilfe von Membranen möglich.<sup>[25,26]</sup> DIETZ entwickelte auf Basis einer

wässrigen Argininlösung ein Extraktionsverfahren, mit dem selektiv bis zu 99 % der Fettsäuren aus einem Rohöl extrahiert werden können.<sup>[21]</sup> Eine elektrodialytische Anreicherung von langkettigen Carboxylaten aus einem wässrigen Extrakt ist bisher nicht bekannt und wird in der vorliegenden Arbeit untersucht. Als Separationsprozess zur Abtrennung von Oleationen wird die Elektrodialyse gewählt, da diese eine dauerhaft hohe Transportrate gewährleistet.

Der gewählte Lösungsansatz basiert auf einer Funktionalisierung von porösen Aluminiumoxidmembranen, welche durch eine einstellbare Porengröße sowie einer gegebenen Porosität eine Blockierung der Membran verhindern sollen. Die Porengröße sowie die Porengrößenverteilung gilt es möglichst klein zu gestalten, da mit zunehmender Porengröße sowohl die Größen- als auch die Ionenselektivität sinkt.<sup>[27–30]</sup> Gleichzeitig gilt es, eine Blockierung durch eine Funktionalisierung zu verhindern. Eine Verringerung der Porengröße durch die Funktionalisierung ist jedoch erstrebenswert und Teil der durchgeführten Untersuchungen. Angesichts dieser Kriterien werden zwei Arten von makroporösen Aluminiumoxidmembranen als Trägermaterialien untersucht. Zum einen werden Membranen aus porösem anodisch oxidiertem Aluminiumoxid (PAOX-Membranen) sowie Membranen aus gesinterten  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikeln (ALOX-Membranen) eingesetzt. Die Funktionalisierung der porösen Aluminiumoxidmembranen soll durch eine Anbindung von Polymeren erfolgen. Durch die Art der Polymere können die Oberflächeneigenschaften der porösen Membranen maßgeblich beeinflusst werden. Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung des Einflusses der angebundenen Polymere auf die elektrodialytischen Eigenschaften der Aluminiumoxidmembranen. Dabei gilt es, eine möglichst anionenselektive Membran zu realisieren, welche einen effektiven Durchtritt der Oleationen ermöglicht.

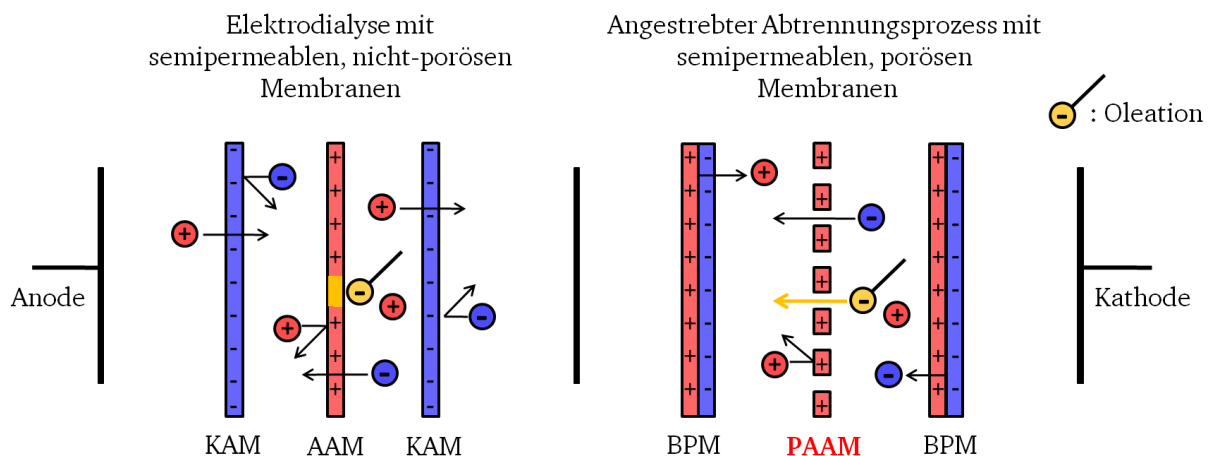


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Zielsetzung zur Herstellung einer porösen Anionenaustauschermembran (PAAM). Mit Anionenaustauschermembran (AAM), Kationenaustauschermembran (KAM) und bipolare Membran (BPM).

Im Hinblick auf einen möglichen Lösungsansatz müssen bei dem Einsatz von porösen Aluminiumoxidmembranen elektroosmotische Effekte berücksichtigt werden.<sup>[1,31,32]</sup> Diese bewirken bei angelegter Potentialdifferenz einen Volumenstrom der Lösung durch die Membran, welcher die Selektivität erheblich reduzieren kann. Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen gelten in erster Linie der Unterdrückung des elektroosmotischen Flusses (EOF). Der EOF wird maßgeblich durch das Oberflächenpotential

---

der Membran bestimmt, weshalb eine hydrodynamische Abschirmung anhand von neutralen Polymeren (Polyphenylalanin und Polyglutaminsäure- $\gamma$ -benzylester) erreicht werden soll. Eine Minimierung bzw. eine Umkehr des EOF sowie die Realisierung einer Ionenselektivität soll durch die Einführung positiver Ladungsgruppen untersucht werden. Diesbezüglich wird eine Quarternisierung von aminhaltigen Polymeren (Polylysin) mit verschiedenen Alkylierungsreagenzien untersucht. Darüber hinaus soll die Anbindung von ionischen Polymeren (Poly-1-vinylbenzyl-3-methylimidazoliumchlorid) hinsichtlich eines möglichst hohen Funktionalisierungsgrades geprüft werden.

Separationsprozesse mit Hilfe modifizierter PAOX-Membranen wurden in der Literatur bereits beschrieben. Allerdings beschränken sich die Untersuchungen bezüglich der PAOX-Membranen meist auf rein diffusionsgetriebene Prozesse. Eine hydrophobe Modifizierung erhöht beispielsweise die Selektivität der PAOX-Membran in Bezug auf hydrophile und weniger hydrophile Moleküle.<sup>[33–36]</sup> Durch eine Immobilisierung von Antikörpern konnte durch LEE *et al.* gezeigt werden, dass sogar Enantiomere selektiv separiert werden können.<sup>[37]</sup> Proteine können durch eine ionenselektive PAOX-Membranen an Hand der verschiedenen isoelektrischen Punkte getrennt werden.<sup>[38–40]</sup> Desweiteren werden PAOX-Membranen auch als poröse Trägermaterialien für Separationsprozesse genutzt. Dabei werden u. a. abwechselnd Schichten von unterschiedlich geladenen Polyelektrolyten auf der Membran abgeschieden.<sup>[41–44]</sup> Eine Funktionalisierung von porösen ALOX-Membranen, welche in deren unmodifizierter Form hauptsächlich in der Mikrofiltration eingesetzt werden, mit Polymeren beschränkt sich in der Literatur ebenfalls auf wenige Beispiele. HE *et al.* erzielten durch die Anbindung eines neutralen, hydrophilen Polymers eine Verringerung der unspezifischen Proteinadsorption.<sup>[45]</sup> Eine Verringerung der Porengröße konnte durch NATARAJ *et al.* anhand einer Abscheidung von Celluloseacetat erreicht werden.<sup>[46]</sup> Darüber hinaus wurden bereits negative, positive sowie zwitterionische Oberflächenladungen durch die Anbindung von Polymeren realisiert.<sup>[47–49]</sup> Eine poröse größen- und ionenselektive Membran, wie sie prinzipiell entwickelt werden soll, wurde von YANG *et al.* auf Basis von Siliciumoxid realisiert.<sup>[50]</sup> Dabei wird eine Größenselektivität bezüglich eines niedermolekularen Ions und eines Proteins durch eine Porengröße zwischen 2 und 3 nm gegeben. Die Ionenselektivität wurde nicht wie hier angestrebt durch eine Polymerfunktionalisierung, sondern durch eine Deprotonierung der Silanolgruppen auf der Membranoberfläche hergestellt. Durch das Anlegen einer Potentialdifferenz konnte die Transportrate des Ions, bei gleichbleibender Selektivität, deutlich erhöht werden.

---

## 2 Aufgabenstellung und Gliederung der Arbeit

---

Die vorliegende Arbeit hat sich zum Ziel gesetzt einen wissenschaftlichen Erkenntnisgewinn, welcher für die zukünftige Herstellung von porösen Ionenaustauschermembranen genutzt werden kann, zu erbringen. Neben der Ionenselektivität müssen, im Falle einer vorhandenen Porosität, zunächst Untersuchungen eines entstehenden elektroosmotischen Flusses durchgeführt werden. Der Schwerpunkt der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen liegt bei der Realisierung verschiedener Polymerfunktionalisierungen. Die Aufgabenstellung bestand darin eine Reihenuntersuchung durchzuführen, welche den Einfluss der verschiedenen Polymerfunktionalisierungen auf die elektrodialytischen Eigenschaften der Membranen darlegt. Aufgrund der hohen Anzahl an variierenden Parametern, wie z. B. Filmstärke, Filmmorphologie, Porengröße, Ladungsgruppendichte und Hydrophobizität ist ein systematischer Vergleich sehr komplex. Während der elektrodialytischen Messungen treten Phänomene auf, welche auf die Variation eines einzelnen Parameters zurückzuführen sind. Desweiteren werden die elektrodialytischen Eigenschaften der Membranen durch den oberflächenaktiven Analyten sowie den verwendeten Elektrolyten auf unterschiedliche Weise beeinflusst. Aus diesem Grund werden die funktionalisierten Membranen in einzelnen Unterkapiteln individuell betrachtet. Die erhaltenen Erkenntnisse der einzelnen Untersuchungen werden anhand des Gesamtkontextes am Ende eines Themenbereiches interpretiert und soweit dies möglich ist in Bezug gesetzt.

Die Gliederung der vorliegenden Arbeit erfolgt in drei Hauptteile. Zunächst erfolgt eine Einführung in die benötigten theoretischen Grundlagen zur Auswertung der durchgeführten Untersuchungen. Der darauffolgende zweite Hauptteil der Ergebnisse und Diskussion bildet den Schwerpunkt der Arbeit. Die Unterkapitel des Ergebnis- und Diskussionsanteils befassen sich mit der Polyaminosäurefunktionalisierung von PAOX-Membranen, der Polyaminosäurefunktionalisierung von ALOX-Membranen und der Anbindung eines ionischen Polymers an ALOX-Membranen. Eine allgemeine Zusammenfassung mit einem Ausblick auf zukünftig durchzuführende Untersuchungen im dritten Hauptteil beschliesst die Arbeit.

---

## 3 Grundlagen

---

### 3.1 Eigenschaften poröser Aluminiumoxidmembranen

---

Poröse anorganische Membranen können aus verschiedenen Materialien, wie z.B. Metalloxiden, Zeolithen, Siliciumdioxid, pyrolysierten Polymeren oder Metallen synthetisiert werden.<sup>[2,51]</sup> In der Industrie finden sich poröse anorganische Membranen hauptsächlich in Mikro- bzw. Ultrafiltrationsverfahren, zur Abtrennung von z.B. Bakterien, Proteinen oder Trübstoffen wieder.<sup>[2]</sup> Weitere Anwendungsbereiche sind u. a. die Gasseparation und die Verwendung als Trägermaterialien in Katalysatoren.<sup>[52,53]</sup> Die Porengröße reicht dabei von wenigen Nanometern bis hin zu einigen Mikrometern. Dabei werden Membranen mit Porengrößen größer als 50 nm als makroporös, Membranen mit Porengrößen zwischen 50 und 2 nm als mesopörös und Membranen mit Porengrößen kleiner als 2 nm als mikroporös bezeichnet.<sup>[54]</sup> Anorganische poröse Membranen besitzen einige Vorteile gegenüber herkömmlichen polymerbasierenden Membranen. Dazu gehört eine verbesserte chemische Beständigkeit gegenüber organischen Lösungsmitteln und eine erhöhte thermische Stabilität.<sup>[3,55]</sup> Strukturell werden porösen anorganischen Membranen in Membranen mit symmetrischer und asymmetrischer Porengrößenverteilung eingeteilt. Hierbei werden Membranen mit einer homogenen Porengrößenverteilung als symmetrisch und Membran mit einer inhomogenen Porengrößenverteilung als asymmetrisch bezeichnet. Neben der Porengrößenverteilung ist die Porengeometrie eine wichtige Eigenschaft. Es existieren u. a. zylindrisch geformte Poren mit einem konstanten Durchmesser (siehe Abbildung 2.A und C) und statistisch vernetzte Leerstellen, welche ein dreidimensionales Porennetzwerk erzeugen (siehe Abbildung 2.B und D).

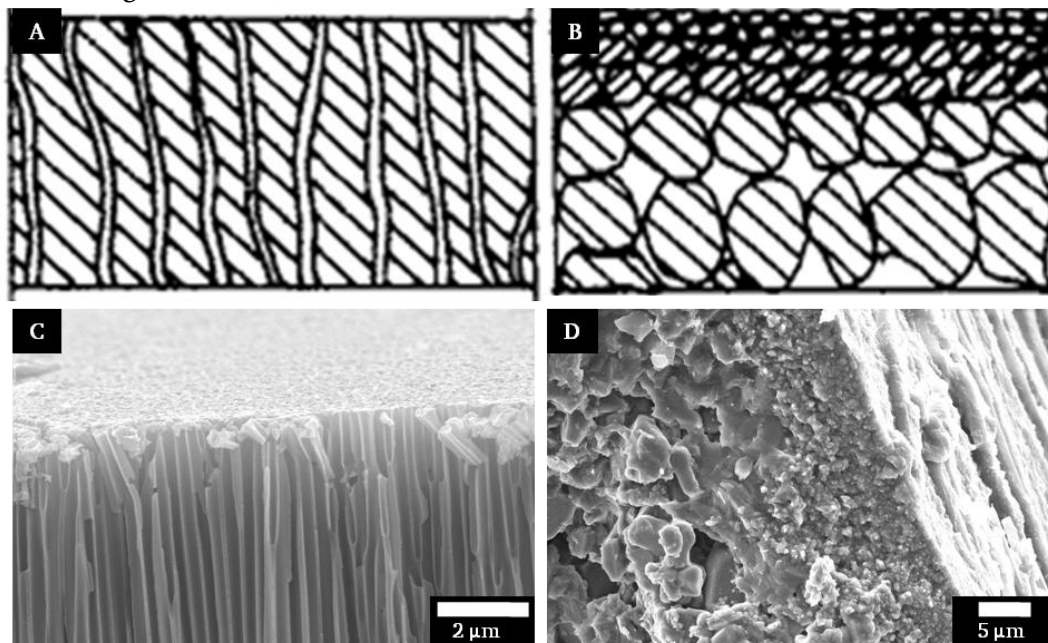


Abbildung 2: Schematische Darstellung von zwei unterschiedlichen Porengeometrien poröser anorganischer Membranen. A: zylindrisches und symmetrisches Porensystem, B: Porennetzwerk und asymmetrisches Porensystem.<sup>[2]</sup> C und D: REM-Aufnahmen der in dieser Arbeit verwendeten Aluminiumoxidmembranen. D: PAOX-Membran (Whatman Anodisc 0.1  $\mu\text{m}$ ). E: ALOX-Filterkeramik (Kerafol GmbH).



Poröse Aluminiumoxidmembranen können durch zwei alternative Verfahren hergestellt werden. Membranen mit zylindrischen Porengeometrien werden durch eine anodische Oxidation von Aluminium in einem sauren Medium hergestellt (poröses anodisch oxidiertes Aluminiumoxid, PAOX).<sup>[56]</sup> Die Porengröße ist durch die Variation der angelegten Spannung und die Wahl des Elektrolyten exakt einstellbar.<sup>[57,58]</sup> Kommerziell sind solche Membranen u. a. als Whatman® Anodisc erhältlich.<sup>[59–61]</sup> Diese weisen eine asymmetrische Porenstruktur in Form von stark verzerrten konischen Kanälen auf (siehe Abbildung 3.B), welche durch eine Verringerung der Spannung während der anodischen Oxidation realisiert wird.<sup>[62,63]</sup> Allerdings weisen die selbsthergestellten PAOX-Membranen, je nach Anodisierungsbedingungen meist ebenfalls eine leicht asymmetrische konische Porenstruktur auf (siehe Abbildung 3.A). Die PAOX-Membranen bestehen überwiegend aus amorphem oder teilkristallinem Aluminiumoxid. Die Kristallitgröße hängt von der Spannung und des Art des verwendeten Elektrolyten ab.<sup>[64,65]</sup> Es ist davon auszugehen, dass die Kristallite meist kleiner als 2.5 nm sind, weshalb PAOX auch häufig als rein amorph angesehen wird.<sup>[66,67]</sup> Während der Oxidation wird der verwendete Elektrolyt partiell in das sich bildende Aluminiumoxid eingelagert. Die Einlagerung des Elektrolyten erfolgt dabei hauptsächlich in eine oberflächennahe Schicht (äußere Schicht). Oberflächenferne Schichten (innere Schicht) beinhalten dagegen kaum Verunreinigungen durch den Elektrolyten.

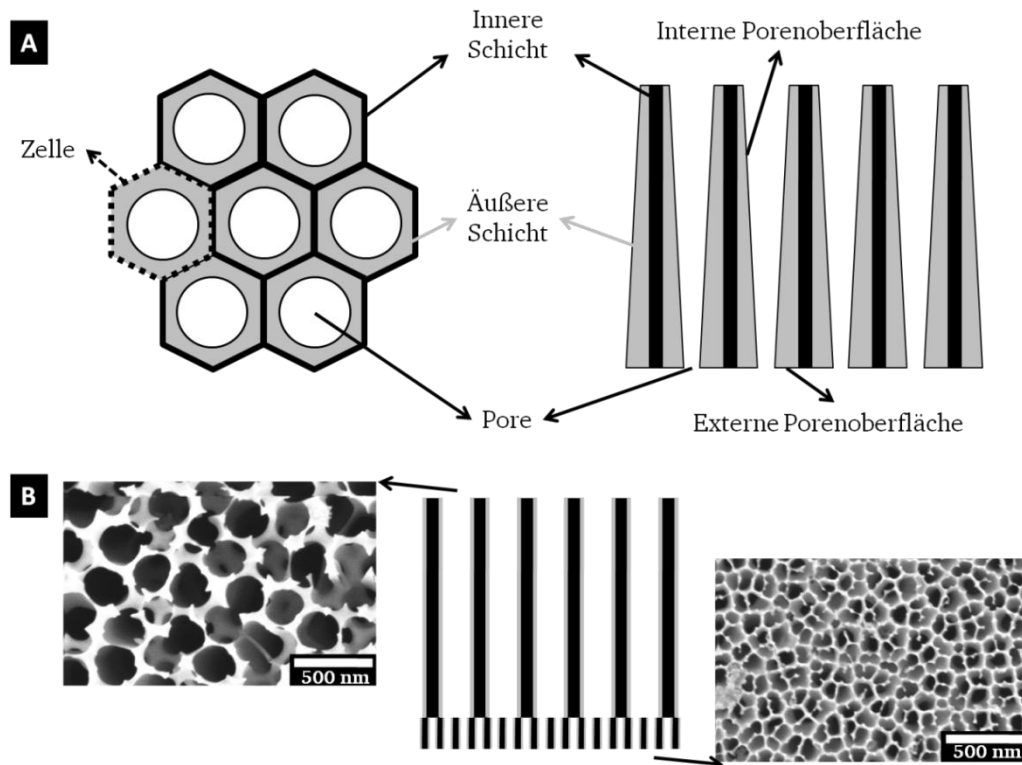


Abbildung 3: Schematische und idealisierte Darstellung der unterschiedlichen Schichten der PAOX-Membranen mit einer konischen Porenstruktur (A) und einer stark verzerrten konischen/verzweigten Porenstruktur (B). Innere Schicht (schwarz) beinhaltet kaum Elektrolyt. Äußere Schicht (grau) beinhaltet den größten Teil des eingelagerten Elektrolyten. Festlegung der in dieser Arbeit verwendeten Begriffe externe Porenoberfläche und interne Porenoberfläche.

Die Verunreinigung durch den Elektrolyten kann dabei insgesamt bis zu zehn Gewichtsprozent betragen und erzeugt eine geringere effektive Dichte der inneren

---

Schicht.<sup>[64,68]</sup> Dadurch wird die Stabilität der PAOX-Membranen gegenüber Brønsted-Säuren deutlich verringert. Aufgrund des amphoteren Charakters des Aluminiumoxids ist die Beständigkeit gegenüber Brønsted-Basen ebenfalls vermindert. Die Stabilität des als amorph bezeichneten PAOX ist außerhalb des pH-Wert Bereiches zwischen 5.0 und 8.2 deutlich eingeschränkt. Der Auflösungsprozess wird dabei durch ein elektrisches Feld stark beschleunigt.<sup>[69,70]</sup> PAOX-Membranen bestehen, je nach Herstellungsprozess, überwiegend aus amorphem Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und/oder aus polykristallinem Aluminiumoxidhydroxid ( $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ , Böhmit). Die isoelektrischen Punkte dieser Aluminiumoxide liegen im schwach basischen pH-Wert Bereich (pH 7.7 bis pH 9.4).<sup>[71]</sup> Allerdings wird der isoelektrische Punkt durch die Einlagerung des Elektrolyten in den schwach sauren pH-Wert Bereich verschoben (pH 6.5 für Oxalsäure und pH 5.5 für Phosphorsäure).<sup>[72,73]</sup>

Zur Herstellung einer Membran mit einem dreidimensionalen Porennetzwerk (siehe Abbildung 2.B und D) werden zunächst, mittels eines Sol-Gel-Prozesses, Partikel aus Aluminiumoxid mit definierter Größe hergestellt. Diese werden dann durch Zugabe einer Säure geliert und im Anschluss mechanisch komprimiert. Der so erhaltene Grünkörper kann sowohl als getrockneter Schlicker, als auch als Kombination aus einer getrockneten Schlickerschicht auf einem Trägermaterial, vorliegen. Im letzteren Fall wird zwischen der eigentlich aktiven Separationsschicht und der unterstützenden Schicht (Trägermaterial) unterschieden. Der abschließende Herstellungsschritt ist das thermische Sintern des Grünkörpers.<sup>[74,75]</sup> Dabei finden je nach Sinterungstemperatur entsprechende Phasenumwandlungen des Aluminiumoxids statt.<sup>[76]</sup> Diese Membranen besitzen eine deutlich erhöhte Stabilität gegenüber Brønsted-Säuren und Brønsted-Basen.<sup>[69,77]</sup> Für die Herstellung einer korundbasierenden Membran werden alternativ auch Suspensionen oder Pulver aus entsprechenden Korundpartikel eingesetzt.<sup>[78]</sup> Korund ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) ist gegenüber Säuren und Basen nahezu unempfindlich.<sup>[79]</sup>

Die namensgebende Porosität  $P$  oxidischer Membranen, welche als Verhältnis von Hohlraumvolumen  $V_{\text{HR}}$  zu Gesamtvolumen  $V_{\text{Ges}}$  betrachtet wird, kann stark variieren.

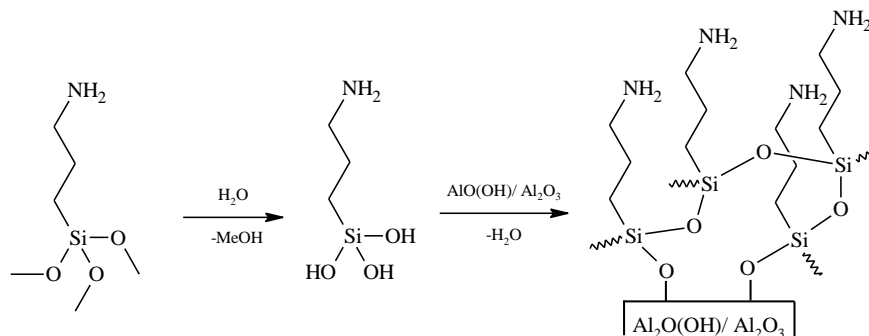
$$P = \frac{V_{\text{HR}}}{V_{\text{Ges}}} \quad (1)$$

So zeigen hochgeordnete PAOX-Membranen eine Porosität von etwa 8-12 %.<sup>[80]</sup> Im Falle von Membranen mit einer weniger geordneten Porenanordnung kann die Porosität bis auf etwa 30 % steigen.<sup>[81]</sup> Durch eine nachträgliche Aufweitung der Poren (Entfernung der inneren Schicht, siehe Abbildung 3.A) mit einer schwachen Säure können deutlich höhere Porositäten erzielt werden. So haben beispielsweise die kommerziell erhältlichen WHATMAN<sup>®</sup> Anodisc eine Porosität von bis zu 50 %.<sup>[82]</sup> Aluminiumoxidmembranen mit einem dreidimensionalen Porennetzwerk, oder genauer deren Separationsschicht, zeigen üblicherweise Porositäten zwischen 20 und 60 %.<sup>[2]</sup> Die Permeabilität ist eine weitere wichtige Eigenschaft und beschreibt eine Durchlässigkeit bestimmter Stoffe durch poröse Membranen. Die Permeabilität von Gasen, Lösungsmitteln oder anderen Stoffen ist von der Porosität abhängig, d.h. mit zunehmender Porosität steigt die Permeabilität. In Bezug auf einen Filterungsprozess, beispielsweise von Biomolekülen, spielt der Separationsfaktor eine entscheidende Rolle.<sup>[3]</sup> Dieser ist hauptsächlich abhängig von der Porengröße. Je kleiner die Porengröße ist, desto größenselektiver ist die Membran. Hingegen sinkt die Selektivität bei zunehmender Permeabilität.<sup>[83]</sup>

### 3.2 Funktionalisierung poröser Aluminiumoxidmembranen

PAOX lässt sich durch eine Vielzahl von nasschemischen oder trockenchemischen Verfahren funktionalisieren.<sup>[84]</sup> Eine kovalente Anbindung an das Aluminiumoxidsubstrat erfolgt stets über die freien Hydroxylgruppen an der Oberfläche.<sup>[85]</sup> PAOX-Membranen werden u. a. durch Sol-Gel Methoden, Plasmapolymersation, chemische Gasphasenabscheidung (engl.: chemical vapor deposition; CVD), Polyelektrolytabscheidung oder selbstassemblierende Lipiddoppelschichten funktionalisiert.<sup>[86,87]</sup> Durch Methoden der CVD und Atomlagenabscheidung (engl.: atomic layer deposition, ALD) kann der Porendurchmesser von PAOX-Membranen exakt eingestellt werden.<sup>[36,88]</sup>

Die mit Abstand am häufigsten angewandte Oberflächenfunktionalisierung von PAOX-Membranen erfolgt über eine Kupplungsreaktion mit Alkoxysilanen. Die kovalente Anbindung erfolgt durch eine Kondensation zwischen der Silanolgruppe des Silans und einer Hydroxygruppe auf der Oberfläche des PAOX (siehe Reaktionsschema 1).<sup>[76,85,89]</sup> Hydroxylierte korundbasierende Aluminiumoxidmembranen sind auf diesem Wege ebenfalls zu funktionalisieren.<sup>[90–93]</sup>



Reaktionsschema 1: Hydrolyse des Alkoxysilans durch adsorbiertes Wasser und anschließender Kondensationsreaktion zwischen den Hydroxygruppen an der Oberfläche der Aluminiumoxidmembran und der Hydroxygruppen der Silane. Ausbildung einer quervernetzten Silanschicht (APTMS-Polykondensat) mit endständigen Aminogruppen.

Die Hydrolyse des Alkoxysilans erfolgt idealerweise durch Wasser, welches unter atmosphärischen Bedingungen in Form eines dünnen Films auf der Oberfläche adsorbiert ist.<sup>[94]</sup> Silane mit nur einer hydrolysierbaren Gruppe bilden auf der Oberfläche Monolagen aus, wohingegen Silane mit drei hydrolysierbaren Gruppen multiple Lagen (vertikale Polymerisation, siehe Reaktionsschema 1) ausbilden. Diese vernetzen sich durch weitere Kondensation der freien Silanolgruppen und bilden wesentlich dichtere Filme aus.<sup>[95]</sup> Eine vertikale Polymerisation ist hierbei durchaus erwünscht, da somit stets, unabhängig von der Art des Aluminiumoxids, uniforme Filme herzustellen sind. Durch die Wahl des organischen Restes des Silans können die Oberflächeneigenschaften gezielt eingestellt werden und zusätzlich funktionelle Gruppen (z.B. Aminogruppen) integriert werden.<sup>[96]</sup> Insbesondere aminogruppenfunktionalisierte Silane ermöglichen eine Vielzahl von Derivatisierung durch Folgereaktionen. Durch eine Silanisierung der Aluminiumoxidoberfläche werden desweiteren Anker- bzw. Initiatorgruppen für eine nachfolgende kovalente Anbindung von Polymeren immobilisiert. Für die kovalente Anbindung von Polymeren an Oberflächen gibt es grundsätzlich drei unterschiedliche "grafting"-Methoden.



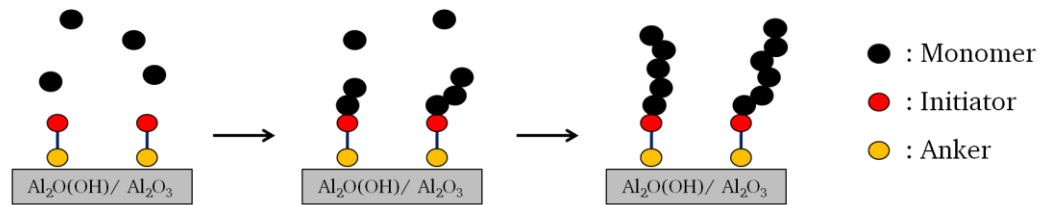
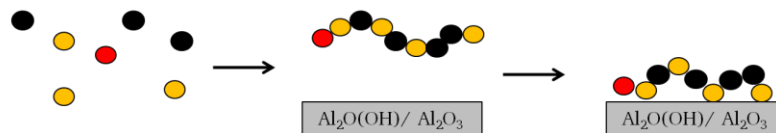
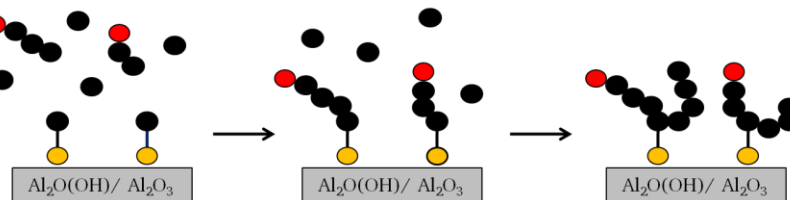
**A** „Grafting-from“-Methode**B** „Grafting-to“-Methode**C** „Grafting-through“-Methode

Abbildung 4: Schematische Darstellung verschiedener Anbindungsmethoden von Polymerketten an oxidische Oberflächen.

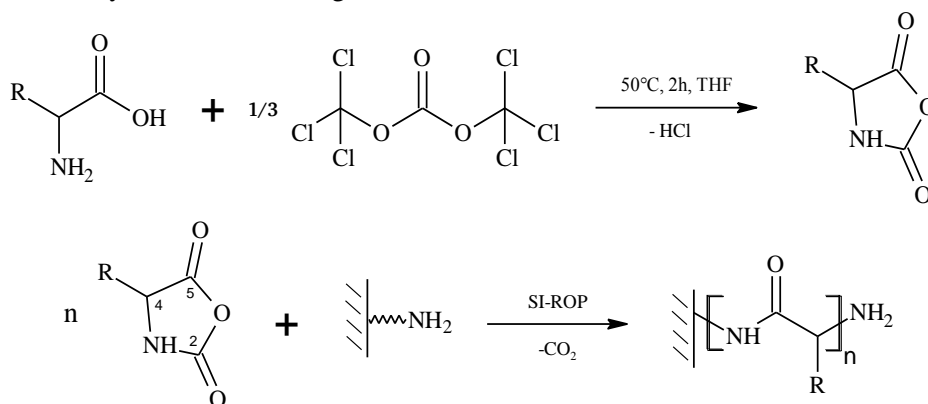
Mittels der sogenannten "grafting from"-Methode werden Polymere direkt an dem Substrat synthetisiert (siehe Abbildung 4.A). Dazu werden zunächst entsprechende Initiatoren auf der Oberfläche des Substrates verankert. Durch unterschiedliche Polymerisationsmethoden, wie z.B. Ring-öffnende Polymerisation (engl.: ring-opening polymerisation; ROP), Nitroxid-vermittelte Polymerisation (engl.: nitroxid-mediated polymerisation; NMP) oder Atom Transfer Radikal Polymerisation (engl.: atom transfer radical polymerisation; ATRP) können Polymerketten von der Oberfläche ausgehend in das Hohlraumvolumen der Poren hinein synthetisiert werden ("grafting-from").<sup>[97]</sup> Auf diesem Wege werden besonders hohe Oberflächendichten an Polymerketten erreicht. Für oberflächeninduzierte Polymerisationen (engl.: surface initiated polymerisation; SIP) haben sich besonders die ROP- und die ATRP-Methode bewährt.<sup>[98,99]</sup> Mittels der sogenannten "grafting-to"-Methode werden Polymere durch Ankergruppen direkt an die Oberfläche des Substrates immobilisiert. Als "grafting-to"-Methode werden im Folgenden Polymerisationen bezeichnet, bei denen Polymere durch Polykondensationen an bzw. auf der Oberfläche angebunden werden (siehe Abbildung 4). Beispielsweise konnten POPAT *et al.* mit Hilfe von Tetrachlorosilan, einen dünnen Film aus vernetztem Polyethylenglycol an eine oxidische Oberfläche anbinden.<sup>[100]</sup> Durch diese Methode können auch wohldefinierte Polymere, wie z. B. Polyethylenimin, Polyethylenglycol oder Chitosan, an der Oberfläche eines Trägermaterials angebunden werden.<sup>[100–102]</sup> Auch die Anbindung komplexerer Biomoleküle, wie z.B. Proteine oder DNA-Einzelstränge, ist auf diese Weise möglich.<sup>[103,104]</sup> Ein Nachteil dieser Methode ist die kinetisch gehemmte Kupplungsreaktion. Daher benötigen solche Anbindungen oft höhere Reaktionstemperaturen oder längere Reaktionszeiten. Ein Weg dieses Problem zu umgehen ist die Integration von

mehreren Ankergruppen (siehe Abbildung 4.B). Eine dritte Anbindungsmethode stellt eine Mischform der oben genannten Methoden dar. Bei der sogenannten "grafting-through"-Methode werden üblicherweise Polymerketten oder Oligomere mit einer polymerisierbaren Funktionalität polymerisiert. WANG *et al.* synthetisierten auf diesem Wege Oligoethylenglycol funktionalisierte Polypeptidketten.<sup>[105]</sup> Eine weitere Variante der "grafting-through"-Methode besteht darin, freie Monomere und immobilisierte Monomere miteinander zu polymerisieren (siehe Abbildung 4.C). Durch Immobilisierung von Ankermolekülen, welche eine polymerisierbare Funktionalität besitzen, und eine anschließende Polymerisation in Lösung, zeigten DATTA und GENZER eine erfolgreiche Oberflächenanbindung von Polybromstyrol.<sup>[106]</sup> In den Untersuchungen stellte sich heraus, dass durch eine Erhöhung der Ankergruppendichte die Dichte der angebundenen Polymerketten ebenfalls zunimmt.

Jede der drei Anbindungsmethoden hat entsprechende Vor- und Nachteile. So ist die "grafting-to"-Methode für eine Anbindung von wohldefinierten Polymeren zu bevorzugen. Die Oberflächendichte an immobilisierten Polymerketten ist bei dieser Methode vergleichsweise gering. Sind hohe Oberflächendichten von Polymerketten erwünscht, ist die "grafting-from"-Methode zu bevorzugen.<sup>[107]</sup> Durch eine kontrollierte radikalische Polymerisation sind hohe Molekulargewichte bzw. stärkere Polymerschichten besser zugänglich. Die "grafting-through"-Methode stellt eine Möglichkeit dar, den Einfluss der Initiatordichte auf die Oberflächen induzierte Polymerisation (selbst limitierender Prozess durch Radikalrekombinationen, siehe Kap. 3.4) zu minimieren und dabei gleichzeitig eine relativ hohe Dichte von Polymerketten zu gewährleisten.

### 3.3 Oberflächeninduzierte ringöffnende Polymerisation von NCA-Monomeren

Eine in dieser Arbeit verwendete Methode zur Funktionalisierung von porösen Aluminiumoxidmembranen ist die oberflächeninduzierte ringöffnende Polymerisation (engl.: surface initiated ring-opening polymerisation, SI-ROP). Auf diese Weise sollen Polymerketten auf Basis von Aminosäuren (Polyaminosäuren) erhalten werden. Als aktive Monomere dienen cyclisierte  $\alpha$ -Aminosäuren. Dazu werden die freien  $\alpha$ -Aminosäuren oder entsprechende Derivate mit Hilfe der sogenannten Fuchs-Farthing-Methode in die entsprechenden cyclischen N-Carbonsäureanhydride (NCA) umgewandelt.<sup>[108–111]</sup>



Reaktionsschema 2: Bildung eines NCA-Monomers durch eine Reaktion eine freie  $\alpha$ -Aminosäure mit Triphosgen (oberes Reaktionsschema) und oberflächeninduzierte Ring öffnende Polymerisation der NCA-Monomere durch ein immobilisiertes Aminosilan (unteres Reaktionsschema).

Die anschließende ROP wird durch ein Nukleophil, wie z.B. ein Amin, initiiert. Der Mechanismus dieser NCA-Polymerisation ist u. a. von der Art des Initiators und der Wahl des Lösungsmittels abhängig.<sup>[112,113]</sup> Bei der Addition des Nukleophils am C5-Atom und anschließender Decarboxylierung entsteht stets eine freie Aminogruppe. Diese fungiert wiederum als Nukleophil für eine weitere Anlagerung eines aktiven NCA-Monomers. Dadurch erhält das Kettenwachstum einen formal lebenden Charakter. Allerdings existieren rein mechanistisch zwei Abbruchsreaktionen, welche zu berücksichtigen sind. Zum einen kann das initiiierende Nukleophil alternativ am C2-Atom des NCA-Monomers addieren, wodurch das entsprechende Harnstoffderivat gebildet wird und eine Carboxygruppe an Stelle einer Aminogruppe freigesetzt wird.<sup>[114]</sup> Desweiteren sind Cyclisierungsreaktionen der wachsenden Polymerketten möglich. Diese werden ebenfalls durch die Wahl des Initiators, des Lösungsmittels oder der Konzentration beeinflusst.<sup>[115]</sup> So induziert und stabilisiert das Lösungsmittel DMF oder NMP einen zwitterionischen Wachstumsmechanismus, welcher eine Cyclisierung begünstigt.<sup>[116]</sup> Diese kann durch Erniedrigung der Reaktionstemperatur auf 0 °C verhindert werden.<sup>[117,118]</sup> Wird die Reaktion hingegen in Dioxan oder DMSO durchgeführt und werden dabei primäre Amine als Initiatoren eingesetzt, werden keine Cyclisierungen beobachtet.<sup>[116]</sup> Die Verwendung von stark basischen tertiären Aminen oder aromatischen sekundären Aminen, wie z.B. Imidazol, begünstigen ebenfalls eine Cyclisierung bzw. eine intermolekulare Kondensationen.<sup>[113,115,119–121]</sup>

Darüber hinaus ist in Bezug auf die Polymerisationsreaktion zwingend auf die Reinheit der Monomere und die des Lösungsmittels zu achten. Verunreinigungen der Monomere durch unzureichend abgetrennte Nebenprodukte, wie z.B. Salzsäure oder 2-Isocyanatcarbonsäurechloride, bewirken eine Desaktivierung des Amins oder haben eine Kettenabbruchsreaktionen zur Folge. Dadurch wird ein effektives Kettenwachstum verlangsamt bzw. verhindert.<sup>[122,123]</sup> Spuren von Wasser bewirken eine allmähliche Hydrolyse der NCA-Monomere, weshalb die verwendeten Lösungsmittel grundsätzlich zu absolutieren sind. Die Löslichkeit der wachsenden Polymerketten spielt ebenfalls eine entscheidende Rolle in Bezug auf das Molekulargewicht der Polymere.<sup>[115]</sup> Generell sinkt mit dem zunehmendem Molekulargewicht die Löslichkeit. Polyaminoacide fallen hauptsächlich als  $\alpha$ -Helices und/oder  $\beta$ -Faltblattstrukturen aus (siehe Abbildung 5).

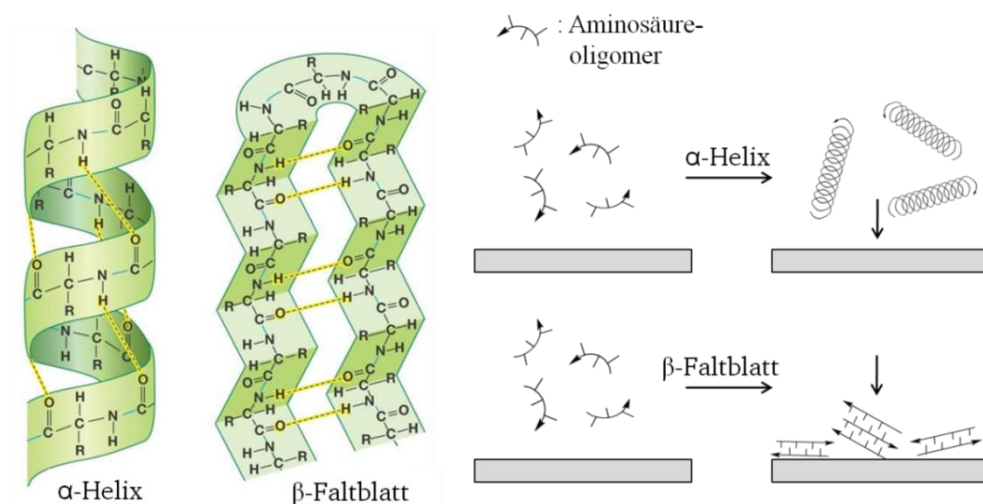


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Sekundärstrukturen von Polyaminoaciden (links).<sup>[124]</sup> Unterschiedliche Fällungsarten während des Kettenwachstums (rechts).

---

Ist die Löslichkeit der wachsenden Polyamino­säure-Ketten gering, so bilden sich hauptsächlich Oligomere mit  $\beta$ -Faltblattstruktur.<sup>[113,125,126]</sup> Dies hat zur Folge, dass die aktiven terminalen Aminogruppen des Oligomers sterisch abgeschirmt werden. Dadurch stehen die Aminogruppen einer fortlaufenden Kettenwachstumsreaktion nicht mehr als Initiatoren zur Verfügung ("physikalischer Tod").<sup>[127,128]</sup> Überschreitet die wachsende Kette eine gewisse Anzahl an Monomerbausteinen, so bildet diese beim Ausfallen hauptsächlich  $\alpha$ -Helices aus. In diesem Fall ist ein fortlaufendes, wenn auch extrem verlangsamtes, Kettenwachstum möglich.<sup>[129,130]</sup> Durch eine Erhöhung der Löslichkeit konnten KRICHELDORF *et al.* zeigen, dass wachsende Polyphenylalanin-Ketten vermehrt  $\alpha$ -Helices bilden.<sup>[126]</sup>

Generell sind stark quellende Lösungsmittel wie Dichlormethan (DCM) oder Dimethylformamid (DMF) zu bevorzugen, da diese die wachsende Polymerkette (als  $\alpha$ -Helix) länger in Lösung halten und somit höhere Molekulargewichte ermöglichen.<sup>[125,131]</sup> Bei der Verwendung von DCM als Lösungsmittel muss auf die Löslichkeit der NCA-Monomere geachtet werden. Bei der Verwendung von DMF ist, neben den oben genannten Nachteilen, auf die entsprechende Qualität zu achten. DMF zersetzt sich durch Temperatur- und Lichteinwirkung zu Kohlenstoffmonoxid und Dimethylamin. Letzteres fungiert als Initiator und hat eine Polymerisation in Lösung zur Folge. Häufig wird neben DMF und Dioxan auch Tetrahydrofuran (THF) als Lösungsmittel verwendet, da dieses relativ einfach zu absolutieren ist und darüber hinaus eine sehr hohe Löslichkeit der NCA-Monomere aufweist.

Eine SI-ROP erfolgt mit Hilfe eines aminterminierten Silans, welches auf der Oberfläche der oxidischen Membran verankert wird (siehe Reaktionsschema 1, Kap. 3.2). Auf diese Weise sind bereits viele verschiedene Polymerketten, auf Basis von Polyamino­säuren, synthetisiert worden. Die Polymerisation kann sowohl in Lösung als auch in der Schmelze durchgeführt werden. Dabei ist eine Polymerisation in der Schmelze schwer zu kontrollieren, da die Polymerisation auch thermisch initiiert wird. Es entstehen zusätzlich freie ungebundene Polyamino­säure-Ketten, welche im Anschluss abgetrennt werden müssen.<sup>[132]</sup> Eine Polymerisation durch chemische Gasphasenabscheidung der NCA-Monomere ermöglicht homogenere und stärkere Polyamino­säure-Filme. Dabei sind Polymerfilme mit einer Stärke von bis zu 80 nm möglich.<sup>[133,134]</sup> Die SIP in Lösung stellt einen sehr guten Mittelweg zwischen Praktikabilität und Kontrollierbarkeit der Reaktion dar und ist die mit Abstand am Häufigsten verwendete Methode.<sup>[135]</sup> Die Stärke solch hergestellter Polymerfilme beträgt üblicherweise zwischen 5-15 nm.<sup>[136-140]</sup> Allerdings werden auch Filme mit einer Stärke von bis zu 40 nm beobachtet.<sup>[141-144]</sup> Polymerfilme auf Basis von Polypeptiden, welche durch SI-ROP von NCA-Monomeren erhalten werden und eine Stärke von bis zu 300 nm aufweisen, sind höchstwahrscheinlich auf zusätzlich physisorbierte Polymerketten, welche nicht vollständig abgetrennt werden, zurückzuführen.<sup>[145-148]</sup> Physisorbierte Polymere können mit einem Gemisch aus Dichloressigsäure und Chloroform abgetrennt werden.<sup>[142,149]</sup>

Dabei wurden u. a. Polymerketten aus Polyglutaminsäure- $\gamma$ -benzylester (Polybenzylglutamat, pBzG), und Polyglutaminsäure- $\gamma$ -methylester auf planaren Substraten realisiert.<sup>[137,140,144]</sup> SPARKS *et al.* demonstrierten die Synthese von funktionellen Blockpolymeren auf der Basis von Glutaminsäure- $\gamma$ -benzylester, Lysin (Lys) und Cystein.<sup>[136]</sup> Für nicht planare Oberfläche zeigten DIETZ *et al.* eine erfolgreiche Anbindung von Poly-L-alanin und Poly-L-leucin an pyro­genem Siliciumoxid.<sup>[150]</sup> In Bezug auf eine medizinische Anwendungen synthetisierten BORASE *et al.* pH-responsive Polyamino­säure-Ketten auf Siliciumoxidnanopartikeln.<sup>[151]</sup> Bis dato wurde eine Vielzahl von polyamino­säurefunktionalisierten Nanopartikeln realisiert.<sup>[135]</sup>

Die Funktionalisierung von porösen Materialien mittels NCA-Monomeren ist hingegen in der wissenschaftlichen Literatur kaum beschrieben. So synthetisierten LUNN und SHANTZ Poly-Z-lysin und Poly-L-alanin in mesoporösem Siliciumoxid mittels SI-ROP. Die Autoren untersuchten die Effekte von Aminogruppenbeladung, Porengröße und Porenanordnung bezüglich des Molekulargewichts der Polymerketten.<sup>[152]</sup> Ähnliche Experimente wurden von SUBRA et al. mit Poly-L-alanin, Polyglutaminsäure- $\gamma$ -benzylester und Poly-L-methionin durchgeführt.<sup>[153]</sup> Makroporöse Materialien wurden ebenfalls mittels NCA-Monomeren erfolgreich funktionalisiert. So wurden Polyaminosäureketten, auf Basis von Polyglutaminsäure, auf kommerziell erhältlichen makroporösen Membranen synthetisiert. Die so erhaltenen Membranen wurden in verschiedenen Separationsanwendungen erfolgreich eingesetzt.<sup>[154,155]</sup> AUDOUIN et al. synthetisierten polymere Ketten aus Polyglutaminsäure und Polylysin in einem auf Polystyrol basierendem makroporösem Monolithen.<sup>[156]</sup>

Die Polyaminosäure-Funktionalisierung mittels SI-ROP von NCA-Monomeren ist für PAOX-Membranen in der Literatur in zwei zusammenhängenden Veröffentlichungen wissenschaftlich beschrieben. DURAN et al. synthetisierten nanoskalige Stäbe aus pBzG innerhalb von PAOX-Membranen.<sup>[157]</sup> Der Fokus dieser Untersuchungen lag auf der Sekundärstruktur und der Selbstassemblierungseigenschaft der Polymerketten. LAU et al. verfolgten in einer zweiten Veröffentlichung das Filmwachstum des pBzG innerhalb des PAOX mittels optischer Methoden.<sup>[158]</sup> Weitere Polyaminosäure-Funktionalisierungen von PAOX- oder ALOX-Membranen, welche mittels SI-ROP erzielt wurden, sind nicht bekannt.

### 3.4 Oberflächeninduzierte NMP und ATRP

Als weitere Methode für eine Funktionalisierung der PAOX-Membranen wird in dieser Arbeit die Methode der oberflächeninduzierten kontrollierten radikalischen Polymerisationen herangezogen. Es werden die Nitroxid-vermittelte Polymerisation (NMP) und die Atomtransfer-Radikalpolymerisation (ATRP) untersucht. Beide Methoden können als kontrollierte und lebende radikalische Polymerisation klassifiziert werden. Der Begriff "lebend" wurde erstmals von SZWARC formuliert und bezeichnet eine Polymerisation, in welcher intrinsisch Kettenabbrüche und Kettenübertragungen vernachlässigbar sind, d. h. die Terminierung erfolgt durch die Zugabe von Reagenzien oder durch die Verarmung an Monomeren ("natürlicher Tod").<sup>[159]</sup> Durch den lebenden Charakter einer Polymerisationsreaktion können hohe Molekulargewichte erzielt werden, da das Kettenwachstum nicht durch entsprechende Abbruchsreaktionen begrenzt wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist von der Konzentration der Monomere  $[M]$ , der Konzentration der aktiven Radikale bzw. der aktiven Spezies  $[S_a]$  und der Geschwindigkeitskonstanten  $k_p$  abhängig. Dabei ergibt sich eine Reaktionsordnung von zwei:

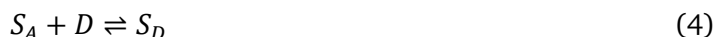
$$v_p = k_p [M][S_a] \quad (2)$$

Erfolgt der Initiierungsschritt, im Vergleich zum Kettenwachstum, sehr schnell und treten darüber hinaus keine Abbruchsreaktionen auf, bleibt die Konzentration der aktiven Spezies  $[S_a]$  während der Reaktion konstant. Dadurch ergibt sich eine Reaktion pseudo erster Ordnung. Typische Abbruchsreaktionen in radikalischen Polymerisationen sind Rekombinationen und Disproportionierungen zweier Radikale. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Abbruchsreaktionen  $v_T$  ist quadratisch von  $[S_a]$  abhängig.



$$v_T = 2k_T[S_a]^2 \quad (3)$$

Mit Hilfe von NMP und ATRP wird die Konzentration der aktiven Spezies  $[S_a]$ , durch Zugabe eines Desaktivators D, kontrolliert. Dabei wird die aktive Spezies in eine schlafende Spezies  $S_d$  (engl.: dormant species) überführt. Die Überführung der aktiven Spezies in eine schlafende Spezies ist reversibel und bewirkt eine vorübergehende Desaktivierung, bezüglich eines weiteren Kettenwachstums oder einer entsprechenden Abbruchsreaktion. Durch das Gleichgewicht wird die aktive Spezies im weiteren Reaktionsverlauf dem Kettenwachstum fortlaufend zur Verfügung gestellt.



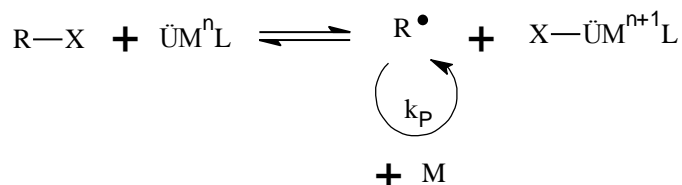
Es ist von entscheidender Bedeutung, dass der Desaktivator keine Rekombinations- oder Disproportionierungsreaktionen mit sich selbst eingeht. Das dynamisches Gleichgewicht zwischen aktiver und schlafender Spezies kann gezielt durch Reaktionsbedingungen gesteuert werden. Mit anderen Worten: die Konzentration des aktiven Radikals bzw. die Reaktionsgeschwindigkeit des Kettenwachstums, sowie der Kettenabbruchsreaktionen, werden durch die Wahl der Reaktionsbedingungen direkt beeinflusst, wobei die Kettenabbruchsreaktionen stärker beeinflusst werden als die Kettenwachstumsreaktionen (siehe Gleichung 2 und 3). Die Konzentration der aktiven Spezies bleibt nach der Initiierung nahezu konstant, so dass sich nach Gleichung 2 ein Geschwindigkeitsgesetz pseudo erster Ordnung ergibt. Mit konstantem  $[S_a]$  lassen sich Rückschlüsse auf den Monomerumsatz C ziehen. Werden nun die Gleichungen 2 und 3 integriert und ineinander eingesetzt, ergibt sich für die Konzentration der inaktiven (irreversibel terminierten) Spezies  $[S_T]$ :

$$[S_T] = \frac{2k_T[\ln(1 - C)]^2}{k_p t_c} \quad (5)$$

Wobei  $t_c$  die Zeit beschreibt, welche für einen entsprechenden Monomerumsatz C benötigt wird. Aus Gleichungen 5 geht hervor, dass je langsamer die Reaktion verläuft oder je niedriger die Konzentration der aktiven Spezies ist, desto unwahrscheinlicher werden radikalische Kettenabbruchsreaktionen.<sup>[160]</sup> Nichtsdestotrotz tritt durch fortlaufende irreversible Kettenabbrüche der sogenannte Persistente Radikal Effekt (engl. Persistent Radical Effect, PRE) auf.<sup>[161]</sup> Durch die Terminierungsreaktionen wird die aktive Spezies bzw. das sogenannte transiente (vorübergehende) Radikal allmählich aus dem Reaktionsgleichgewicht (siehe Gleichung 4) entfernt, wodurch die Konzentration des Desaktivators bzw. des persistenten (verharrenden) Radikals zunimmt. Dadurch kommt es mit zunehmender Reaktionsdauer zu einer Verschiebung des Gleichgewichtes auf die Seite der schlafenden Spezies (siehe Gleichung 4). Der PRE erzeugt somit einen selbstregulierenden Prozess.

Im Falle von der ATRP wird die Reaktion über einen Übergangsmetallkomplex gesteuert. Die am häufigsten verwendete Komplexe bestehen aus einem Kupfer(I)- bzw. Kupfer(II)-Zentralatom und aminbasierenden Chelatliganden.<sup>[162–164]</sup> Dabei fungieren Halogenkohlenwasserstoffe RX als Initiatoren. Die Initiierung erfolgt durch eine Übertragung eines Halogenidradikals  $X\bullet$  von dem Initiator RX auf den Übergangsmetallkomplex  $\ddot{U}M^nL$ . Dadurch wird die Oxidationsstufe des zentralen Metallatoms um eins erhöht. Gleichzeitig wird ein aktives Kohlenstoffradikal  $R\bullet$  freigesetzt, welches durch Anlagerung eines Monomers M den Kettenstart auslöst. Die Desaktivierung der aktiven Spezies erfolgt durch die Rückübertragung des Halogenidradikals  $X\bullet$  von dem Übergangsmetallkomplex  $X\ddot{U}M^{n+1}L$  auf die aktive Spezies  $R\bullet$ . Dabei wird die schlafende Spezies (Halogenkohlenwasserstoff, RX)

---

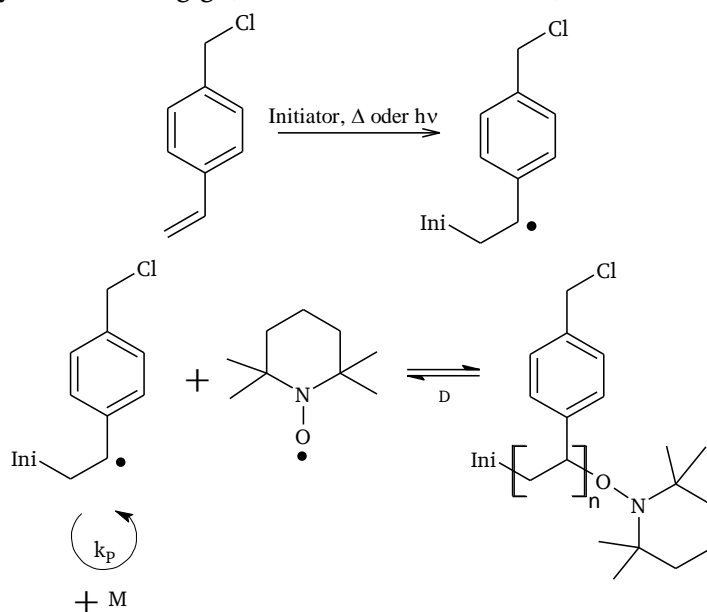


Reaktionsschema 3: Allgemeiner Mechanismus der ATRP. Mit dem Halogenkohlenwasserstoff RX (Initiator bzw. schlafende Spezies), dem Übergangsmetallkomplex  $\text{ÜM}^n\text{L}$  (Aktivator), dem aktiven Radikalende der wachsenden Kette  $\text{R}^\bullet$ , dem Halogenatom X und dem Monomer M.

Im Falle einer SIP mit überschüssigem Initiator existiert, bezüglich des PRE, eine Maximalkonzentration des Desaktivators  $\text{XM}^{n+1}\text{L}$  (persistentes Radikal), bei der das Gleichgewicht vollständig auf Seite der schlafenden Spezies liegt (siehe Gleichung 4). Der eingesetzte Übergangsmetallkomplex  $\text{M}^n\text{L}$  katalysiert die Initiierung und dient daher als Aktivator. Die Maximalkonzentration des Desaktivators ist durch die Konzentration des Aktivators vorgegeben. Übertragen bedeutet dies: wenn die Konzentration der terminierten Spezies die Konzentration des ursprünglich eingesetzten Übergangsmetallkomplexes erreicht, gibt es intrinsisch keine Möglichkeit, weitere aktive Radikale zu generieren. Daher kommt die Reaktion zum Erliegen, wenn die entsprechende Konzentration an terminierten Kettenenden erreicht ist. ZHANG *et al.* zeigten, dass durch Zugabe von zehn Molprozent des Desaktivators (bezogen auf den Aktivator), Terminierungsreaktionen durch einen selbstregulierenden Prozess minimieren werden.<sup>[165]</sup> JEYAPRAKASH *et al.* zeigten, dass bei einer SIP von Styrol ein erhöhter Anteil des Aktivators (bezogen auf Anteil der Monomere) zu stärkeren Polymerfilmen führt.<sup>[166]</sup> SIP via ATRP ist hinreichend bekannt und wurde schwerpunktmäßig in einigen Übersichtsartikeln zusammengefasst.<sup>[99,167,168]</sup> Ein Beispiel für eine SI-ATRP in PAOX-Membranen ist die Arbeit von CUI *et al.*<sup>[169]</sup> Dieser Arbeitsgruppe gelang es, nanoskalige Röhren aus N-Isopropylacrylamid und N,N'-Methylenbisacrylamid zu synthetisieren und zu charakterisieren. WANG *et al.* funktionalisierten PAOX-Membranen mit Polyacrylsäure und stellten fest, dass eine erhöhte Monomerkonzentration ebenfalls zu stärkeren Polymerfilmen führt.<sup>[170]</sup> MA *et al.* stellten mit Hilfe der ATRP asymmetrisch funktionalisierte PAOX-Membranen für katalytische Anwendungen her.<sup>[171]</sup> Im Falle der SI-ATRP wird sehr häufig der Initiator 2-Bromo-2-methylpropionylbromid (BiBB) auf der Oberfläche immobilisiert. Das in dieser Arbeit verwendete Vinylbenzylchlorid-Monomer (VBC) muss dabei vor der Polymerisation in das Ammonium- bzw. Imidazoliumderivat überführt werden, da VBC als Halogenkohlenwasserstoff ebenfalls als Initiator fungiert. Bei höheren Reaktionstemperaturen ist eine Quarternisierung der verwendeten Aminliganden möglich.<sup>[172–174]</sup> Die Art des Substituenten des Styrolderivats hat einen wesentlichen Einfluss auf die ATRP. So destabilisieren elektronenziehende Substituenten die schlafende Spezies und erhöhen somit die Reaktionsgeschwindigkeit.<sup>[175]</sup> Styrolbasierende Derivate mit Imidazoliumsubstituenten wurden bereits mittels SI-ATRP bei einer Temperatur von 100 °C auf planaren Substraten polymerisiert. Dabei konnten Polymerfilme mit einer Stärke von über 50 nm erzielt werden.<sup>[176]</sup>

Im Falle der NMP wird die radikalische Polymerisation über ein stabiles freies Nitroxidradikal vermittelt.<sup>[177]</sup> Das am häufigsten eingesetzte Nitroxidradikal ist das 2,2,6,6-Tetramethyl-

piperidinyloxyl Radikal (TEMPO). Die Initiierung der NMP erfolgt mit Hilfe von hitze- und lichtempfindlichen Initiatoren, wie z.B. Azobisisobutyronitril (AIBN) oder Dibenzoylperoxid (DBPO).<sup>[178]</sup> Das eingesetzte Nitroxidradikal ist sehr stabil und sollte keine Polymerisation initiieren. Allerdings zeigten CONNOLLY und SCAIANO, dass der Desaktivator TEMPO bei höheren Temperaturen durchaus selbst eine Polymerisation initiiert.<sup>[179]</sup> Monomere TEMPO-Derivate (Alkoxyamine) können ebenfalls als Initiatoren eingesetzt werden.<sup>[180]</sup> Der Unterschied zu einer SIP mit ausschließlich klassischen Initiatoren besteht darin, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von dem Verhältnis des eingesetzten Initiators (AIBN oder BPO) und des stabilen freien Radikals (TEMPO) unabhängig ist.<sup>[181,182]</sup> Ohne den Einsatz von klassischen Initiatoren, initiiert das Alkoxyamin die Polymerisation und setzt zusätzlich den Desaktivator TEMPO frei. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist nur von der Konzentration des eingesetzten Alkoxyamins abhängig (siehe Reaktionsschema 4).



Reaktionsschema 4: Initiierung der Polymerisation durch eine Umsetzung von Vinylbenzylchlorid (VBC) mit einem Initiator zu einem aktiven Radikal (obere Reaktionsschema). Allgemeine Reaktionsverlauf der NMP. Gleichgewichtsreaktion zwischen dem aktiven Radikal und TEMPO (Desaktivator) und dem Alkoxyamin (schlafenden Spezies) (untere Reaktionsschema).

Die Alkoxyamine sind bei niedrigen Temperaturen stabil und dissoziieren erst bei höheren Temperaturen homolytisch in ein aktives Radikal (transient) und in ein stabiles Nitroxidradikal (persistent). Deshalb werden NMP gewöhnlich bei Temperaturen zwischen 80 und 130 °C durchgeführt.<sup>[177]</sup> Dabei polymerisiert VBC unter gleichen Bedingungen schneller als Styrol.<sup>[183,184]</sup> Für die SI-NMP wurden bereits AIBN basierende Initiatoren mit einer Chlorosilylgruppe synthetisiert und auf einer oxidischen Oberfläche immobilisiert.<sup>[185]</sup> BIESALSKI und RÜHE stellten mit diesen Initiatoren Polymerketten auf Basis von Poly-4-vinylpyridin her.<sup>[186]</sup> Eine weitere Methode, einen AIBN basierenden Initiator auf einer entsprechenden Oberfläche zu immobilisieren besteht darin, 4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäure) (ACVA) mit Hilfe von Carbodiimiden an bereits immobilisierte Aminogruppen zu koppeln.<sup>[187,188]</sup> BRUNSEN *et al.* funktionalisierten auf diese Weise mesoporöses Siliciumoxid mit pH responsiblen Polymerketten.<sup>[189]</sup> Mit Hilfe von porösen PAOX-Membranen und dem immobilisierten Initiator AVCA stellten ZOU *et al.* funktionelle



Polymerketten her.<sup>[190]</sup> Bei AIBN basierenden Initiatoren können u. U. freie aktive Radikale in das Porenvolumen freigesetzt werden. Dadurch entstehen freie Polymerketten, welche im Anschluss abgetrennt werden müssen. Während der Polymerisation diffundieren die ungebundenen aktiven Radikale in Lösung. Dadurch wird die Konzentration an aktiven Radikalen an der Oberfläche kaum beeinflusst. In mesopörosen Substraten ist die Diffusion der ungebundenen freien Radikale begrenzt, wodurch die lokale Konzentration an aktiven Radikalen an der Oberflächen erhöht wird. Dadurch können vermehrt Terminierungsreaktionen, in Form von Rekombinationen eines an der Oberflächen verankerten und eines ungebundenen freien Radikals, auftreten (siehe Gleichung 5).<sup>[191]</sup>

Alternative Initiatoren, welche von HUSSEMAN *et al.* eingesetzt wurden, sind speziell modifizierte Alkoxyaminsilane. Diese wurden auf planaren Substraten immobilisiert. Anschließend konnten mittels SI-NMP Polymerfilme aus Polystyrol mit einer Stärke von bis zu 120 nm hergestellt werden.<sup>[192]</sup> Die Synthese von Polymerketten auf Basis von VBC an einen Makroinitiator wurde von MEYER *et al.* erfolgreich durchgeführt.<sup>[193]</sup> Der Vorteil von NMP gegenüber ATRP ist, dass das VBC nach der Polymerisation entsprechend funktionalisiert werden kann. Bedingt durch die höhere Reaktionstemperatur der NMP ist stets ein gewisser Grad an thermisch induzierter Polymerisation zu berücksichtigen. Desweiteren ist bekannt, dass sowohl SIP, als auch eine in Lösung initiierte Polymerisation, innerhalb von porösen PAOX-Membranen zu geringeren Molekulargewichten führt.<sup>[194,195]</sup>

### 3.5 Ultrafiltration, Dialyse und Elektrodialyse

Das Prinzip der Filtration beruht auf einer Größenselektion von dispergierten oder gelösten Stoffen. Dabei werden, mit Hilfe von Druck, gelöste Partikel oder makromolekulare Stoffe aus einem flüssigen oder gasförmigen Gemisch abgetrennt. Eine poröse Membran dient als Filter, welcher Stoffe mit einer entsprechenden Größe zurückhält. Die Membran bleibt dabei permeabel bezüglich des Lösungsmittels und kleinerer Stoffe. Der Stofftransport der kleineren Teilchen geschieht durch Konvektion und ist direkt proportional zum Gesamtvolumenstrom durch die Membran. Im Falle von Membranen mit zylindrischen Poren kann der Teilchenstromdichte  $J_i$  des Stoffes  $i$ , welcher die Membran passieren kann, mit einer Erweiterung des Hagen-Poiseuille-Gesetztes beschrieben werden.

$$J_i = \frac{P \cdot r^2 \cdot \Delta p \cdot C_{F,i}}{8 \cdot \eta \cdot l} \quad (6)$$

Wobei  $P$  die Porosität (siehe Gleichung 1, dimensionslos),  $r$  der Radius der Poren (m),  $\Delta p$  die Druckdifferenz auf beiden Seiten der Membran (Pa),  $C_{F,i}$  die Konzentration des Stoffes  $i$  in der zugeführten Lösung ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ),  $\eta$  die Viskosität der Lösung ( $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ) und  $l$  die Länge der zylindrischen Pore (m) ist. Somit steigt mit zunehmender Porosität und zunehmendem Druckgradienten der Gesamtvolumenstrom bzw. die Teilchenstromdichte  $J_i$  linear an. Eine Selektivität in Bezug auf verschieden große Stoffe wird in erster Näherung durch die Porengröße hergestellt. Das Zurückhalten bzw. die Abstoßung bestimmter Stoffe wird mit dem Abstoßungskoeffizienten  $r_{\text{rej}}$  (engl.: Rejection Coefficient) berücksichtigt.

$$J_i = \frac{P \cdot r^2 \cdot \Delta p \cdot C_{F,i}}{8 \cdot \eta \cdot l} \cdot r_{\text{rej}} \quad (7)$$

Dieser geht aus dem Quotienten der Konzentration des gelösten Stoffes  $i$  im Permeat  $C_{P,i}$  und der Konzentration des gelösten Stoffes  $i$  im Retentat  $C_{R,i}$  hervor.

$$r_{rej} = 1 - \left( \frac{C_{F,i} - C_{P,i}}{C_{F,i}} \right) \quad (8)$$

Der jeweilige Abstoßungskoeffizient ist nur für fest eingestellte Parameter gültig. Für Stoffe welche die Membran ungehindert passieren können gilt  $C_{P,i}$  ist gleich  $C_{F,i}$ , womit sich ein Abstoßungskoeffizient von eins ergibt und somit Gleichung 6 gilt. Für Stoffe, welche vollständig zurückgehalten werden, ergibt sich ein Abstoßungskoeffizient von Null und somit auch eine Teilchenstromdichte von Null. Hierbei wird angenommen, dass die Konzentration des Stoffes i des Retentats stets der Konzentration der zugeführten Lösung entspricht.

Das Selektionsprinzip der Dialyse beruht, analog zur Filterung, hauptsächlich auf der Größe der abzutrennenden Stoffe. Der Stofftransport geschieht per Diffusion, d. h. der Stofftransport ist abhängig von dem Konzentrationsgradienten auf beiden Seiten der Membran. Die Teilchenstromdichte  $J_i$  des Stoffes i, welcher die Membran passieren kann, wird mit Hilfe des ersten Fick'schen Gesetzes beschrieben.

$$J_i = D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (9)$$

Wobei  $D_i$  den Diffusionskoeffizient des Teilchen i ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) und der Term  $\partial C_i / \partial x$  den Konzentrationsgradienten innerhalb einer Distanz  $x$  ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-4}$ ) beschreibt. Der Diffusionskoeffizient ist abhängig von der Temperatur  $T$  (K), der Viskosität der Lösung  $\eta$  ( $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ) und dem hydrodynamischen Radius  $R_0$  des Teilchens i (m).

$$D_i = \frac{k_B T}{6\pi \cdot \eta \cdot R_0} \quad (10)$$

Die Teilchenstromdichte bzw. der Abstoßungskoeffizient eines Stoffes ist bei der Filtration und der Dialyse in erster Linie von der Porengröße der verwendeten Membran abhängig. Die Selektivität  $S$  einer Membran, in Bezug auf zwei unterschiedliche Stoffe, geht aus dem Quotienten der normierten Teilchenstromdichten  $J_{C,i}$  der jeweiligen Stoffe a und b hervor.

$$S = \frac{J_{C,a} - J_{C,b}}{J_{C,a}} \quad (11)$$

mit der Anfangskonzentration  $C_0$  des Stoffes i:

$$J_{C,i} = \frac{J_i}{C_{0,i}} \quad (12)$$

Ist die Membran vollständig permeabel bzw. nicht permeabel für Stoff a und Stoff b, ergibt sich eine Selektivität von Null. Besitzt einer der Stoffe eine höhere Permeabilität bezüglich eines Stoffes, so ergibt sich eine Selektivität ungleich Null (siehe Gleichung 11).

Das Selektionsprinzip der Elektrodialyse beruht auf der Ladung der abzutrennenden Stoffe. Hierbei werden einfache Salze oder niedermolekulare Säuren mit Hilfe von nicht porösen Ionenaustauschmembranen (IAM) an- bzw. abgereichert. Typische Ionenaustauschmembranen bestehen aus einer quervernetzten Polymermatrix mit geladenen Seitengruppen, wie z.B. Sulfonsäuregruppen (Kationenaustauschmembran, KAM) oder quartären Ammoniumgruppen (Anionenaustauschmembran, AAM). So ist eine Anionenaustauschmembran permeabel für niedermolekulare Anionen, da diese durch die vorhandenen Gegenionen der quartären Ammoniumgruppe ersetzt werden können. Kationen werden hingegen durch die positive Ladung der Ammoniumgruppe elektrostatisch abgestoßen. Der Ionentransport durch die Membran geschieht durch ein von Außen angelegtes elektrisches Feld (Migration). Aufgrund der entgegengesetzten Migrationsrichtung der Ionen und der Notwendigkeit der Erhaltung der Elektroneutralität haben typische Elektrodialyse-

Apparaturen eine alternierende Anordnung von KAM und AAM (siehe Abbildung 6).

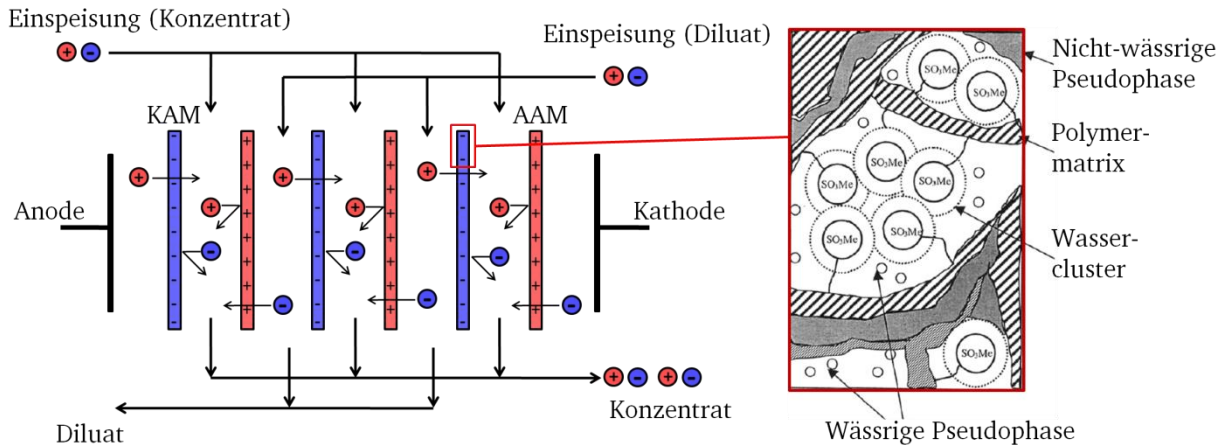


Abbildung 6: Schematische Darstellung des Verfahrens der Elektrodialyse sowie der heterogenen Struktur einer Kationenaustauschmembran.<sup>[7]</sup>

Die Teilchenstromdichte  $J_i$  eines negativ geladenen Teilchens durch eine AAM kann mit einer Erweiterung von Gleichung 9, der Nernst-Plank-Gleichung (siehe Gleichung 13), beschrieben werden.

$$J_i = D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} + \frac{zF}{RT} C_i D_i \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (13)$$

Wobei  $z$  die elektrische Ladungszahl des geladenen Teilchens (dimensionslos),  $F$  die Faraday-Konstante ( $\text{J}\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $R$  die universelle Gaskonstante ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) und der Term  $\partial\phi/\partial x$  den Potentialgradient innerhalb der Distanz  $x$  beschreibt ( $\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$ ). Aufgrund der fehlenden Porosität sind herkömmliche Ionenaustauschermembranen hauptsächlich auf die Trennung von anorganischen Salzen beschränkt, weshalb hier kein Abstoßungskoeffizient anzugeben ist. In wässrigen Medien nehmen Ionenaustauschmembranen eine bestimmte Menge Wasser auf (Hydrierung). Dadurch bilden sich innerhalb der gequollenen Polymermatrix wässrige Pseudophasen aus (siehe Abbildung 6). Diese flüssigen Pseudophasen bilden netzwerkartige Kanäle, welche letztendlich den effektiven Transport von solvatisierten Ionen durch die Membran ermöglichen.<sup>[7]</sup> Die Diffusion kleiner neutraler Moleküle, wie z.B. Wasser, ist ebenfalls von der Stärke der Hydrierung der Membran abhängig. Hohe Elektrolytkonzentrationen bewirken eine Dehydrierung der Membran, wodurch die Ionenpermeabilität vermindert wird.<sup>[7,196]</sup> Dabei bewirken organische Gegenionen eine stärkere Dehydrierung als anorganische Gegenionen. Die Ionenpermeabilität von kommerziellen Kationenaustauschmembranen wird beispielsweise durch Tetrabutylammonium-Gegenionen um das etwa 18-fache reduziert. SYCHEVA *et al.* begründen diesen Befund mit der geringeren Mobilität und der geringeren Hydratation der Tetrabutylammonium-Ionen.<sup>[197]</sup> Besonders kritisch sind organische Gegenionen mit tensidischen Eigenschaften. Diese können aufgrund der ionischen Kopfgruppe sehr gut mit den Ladungsträgergruppen der Ionenaustauschmembran wechselwirken, wodurch eine sehr hoher Belegungsgrad erreicht wird. Gleichzeitig wird die Ladung durch die hydrophobe Schwanzgruppe in Richtung der wässrigen Pseudophase abgeschirmt. Dadurch gehen die hydrophilen Eigenschaften der Membran bzw. die Ionenpermeabilität mit zunehmendem Belegungsgrad mehr und mehr verloren. Die Belegung von Ionenaustauschmembranen durch ionische Tenside ist meist irreversibel und verursacht eine dauerhafte Dehydrierung.<sup>[15,196,198]</sup>

---

Es ist davon auszugehen, dass durch die vorgegebene starre Porenstruktur einer funktionalisierten PAOX- bzw. ALOX-Membranen die Dehydrierung durch ein ionisches Tensid keine Rolle spielt, da kein Verschluss der leitenden Kanäle durch eine mechanische Verformung des Trägermaterials möglich ist.

---

### 3.6 Adsorption, Konzentrationspolarisation und Exclusion-Enrichment-Effekt

---

Neben der Porengröße in porösen Membranen gibt es zusätzliche Faktoren, welche die Permeabilität von verschiedenen Stoffen beeinflussen. Im Folgenden sollen drei Phänomene beschrieben werden, welche bei der Abtrennung von tensidischen Anionen aus proteinhaltigen Lösungen zu berücksichtigen sind.

Unspezifische Adsorption von biologischen Makromolekülen, wie z.B. Proteine oder Mizellen auf der Membranoberfläche, bewirkt eine allmähliche Verstopfung der Poren, sobald diese mit einer entsprechenden Lösung, z.B. Blut oder Milch, in Kontakt ist. Im Englischen wird dieses Phänomen auch unter dem Begriff "Fouling" zusammengefasst. Die Adsorption solcher Biomoleküle hängt von der Art der Oberfläche ab und kann auf hydrophobe, elektrostatische oder auch van-der-Waals Wechselwirkungen zurückzuführen sein. Die Adsorption von Biomolekülen ist ein fortschreitender Prozess und verursacht mit der Zeit die Entstehung einer kompakten Schicht auf der Porenoberfläche der Membran. Dadurch kommt es zunehmend zu einer Verstopfung der Poren, welche eine Verringerung der Permeabilität kleinerer Stoffe zur Folge haben kann. Die Adsorption von Proteinen an nicht funktionalisierten PAOX-Membranen besitzt am Isoelektrischen Punkt des jeweiligen Proteins ein Maximum.<sup>[199,200]</sup> POPAT *et al.* konnten durch eine Funktionalisierung von PAOX-Membranen mit Polyethylenglycol (PEG), die Adsorption von Fibrinogen um etwa 70 % verringern.<sup>[100]</sup> Die Adsorption von Proteinen an geladenen Oberflächen von porösen Ionenaustauschmembranen wird durch elektrostatische Wechselwirkungen bestimmt und ist u. a. von dem pH-Wert und der Elektrolytkonzentration abhängig.<sup>[201]</sup>

Eine sogenannte Konzentrationspolarisation tritt auf, sobald Stoffe eine Kraft erfahren und dabei von einer semipermeablen Membran zurückgehalten werden. So können durch Konvektion oder Migration Stoffe gerichtet transportiert werden. Im Fall von geladenen Stoffen migrieren Kationen in Richtung Kathode und Anionen in Richtung Anode. Aufgrund der höheren Diffusionsgeschwindigkeit innerhalb der Ionenaustauschmembran (IAM) kommt es zu einer Verarmung an Ionen auf der Seite der zugeführten Lösung (siehe Abbildung 7.B). Wird ein Stoff aufgrund der Größe zurückgehalten (größenselektiv, nicht ionenselektiv), so kommt es zur einer Anreicherung des zurückgehaltenen Stoffes auf der Membranseite der zugeführten Lösung (siehe Abbildung 7.A).

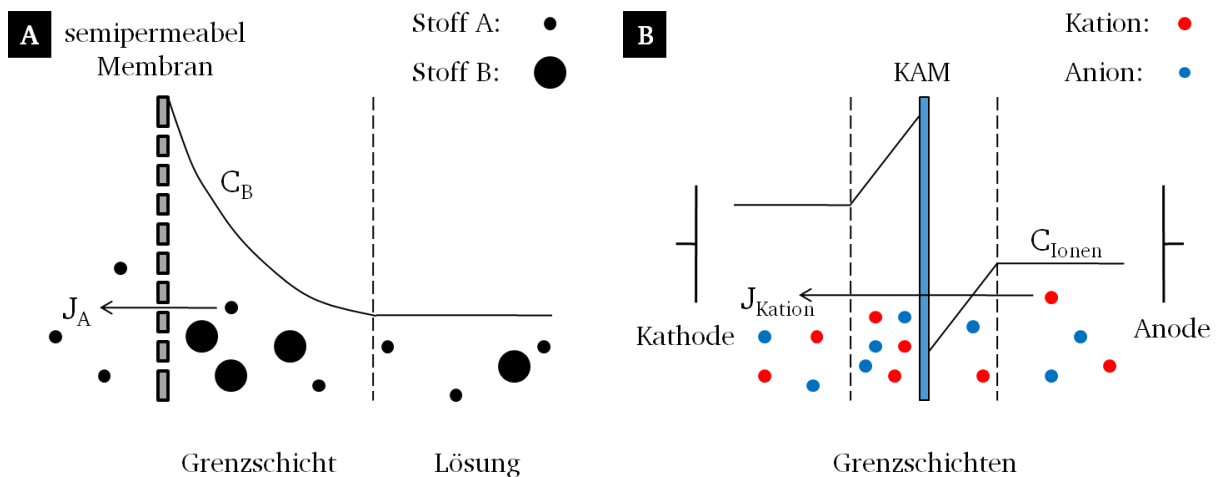


Abbildung 7: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Konzentrationspolarisationen. Ausbildung einer Grenzschicht durch eine ionenselektive Membran (hier Kationenaustauschermembran, KAM) (B). Mit der Konzentration des Stoffes B ( $C_B$ ) und der Ionenkonzentration  $C_{Ionen}$ , sowie den jeweiligen Teilchenstromdichten  $J$  durch die Membran. Ausbildung einer Grenzschicht durch eine großenselektive Membran (A).<sup>[202]</sup>

Durch den so entstehenden Konzentrationsunterschied auf beiden Seiten der Membran kommt es im Falle einer großenselektiven Membran (siehe Abbildung 7.A) zu einem osmotischen Fluss, welcher der eigentlichen Teilchenstromrichtung, der nicht zurückgehaltenen Stoffe, entgegen gerichtet ist.<sup>[203,204]</sup> Durch die Anreicherung auf der Membranoberfläche (größenselektiv) bildet sich eine Grenzschicht aus, innerhalb derer die Konzentration des zurückgehaltenen Stoffes sehr viel höher ist als die Konzentration in der zugeführten Lösung (siehe Abbildung 7.A). Diese Grenzschicht bewirkt eine Rückdiffusion von der Membranoberfläche in die zugeführte Lösung.<sup>[202,203]</sup> Überschreitet die Konzentration von Biomolekülen einen bestimmten Wert, so bildet sich eine Gelschicht aus. Diese Gelbildungskonzentration ist gleichzeitig die Maximalkonzentration der Grenzschicht. Dies bedeutet, dass die Rückdiffusion mit dem Beginn der Gelbildung einen Maximalwert erreicht. Eine zusätzliche Anreicherung des zurückgehaltenen Stoffes bewirkt eine Verdickung der Gelschicht und ist speziell für Filtrationsanwendungen nachteilhaft. Im Falle einer selektiven Ionenaustauschmembranen (siehe Abbildung 7.B) werden die Stoffe aufgrund ihrer elektrischen Ladung zurückgehalten. Dies hat zur Folge, dass es auf der Membranseite der zugeführten Lösung zu einer Verarmung des nicht zurückgehaltenen Stoffes (Co-Ion) kommt. Dies verursacht einen elektrischen Widerstand und verringert somit die Stromdichte. Die Effizienz der Elektrodialyse wird dadurch drastisch vermindert.<sup>[202]</sup> Mit Hilfe von erzwungener Konvektion durch eine laminare Strömung parallel zur Membranoberfläche, kann die Bildung von Grenzschichten in beiden Fällen vermieden werden.

Poröse Membranen können ebenfalls eine Ionenselektivität aufweisen. Die Ionenselektivität einer porösen Membran ist von der Oberflächenladungsdichte, der Debye-Länge und der Porengröße abhängig. Das Zusammenspiel dieser Parameter bewirkt eine elektrostatische Abstoßung von Co-Ionen und eine Anreicherung von Gegen-Ionen innerhalb der Membran. Dieses Phänomen wird in der englischsprachigen Literatur als "Exclusion-Enrichment-Effect" (EEE) bezeichnet.<sup>[205]</sup> Die Oberflächenladungsdichte bestimmt das Oberflächenpotential (Zetapotential) der Membran. Durch die Oberflächenladungen lagern sich entsprechende Gegenionen auf bzw. an der Oberfläche an und schwächen das Oberflächenpotential in

Richtung des Porenvolumens ab (Modell der elektrischen Doppelschicht nach STERN). Durch eine Erhöhung der Elektrolytkonzentration in Lösung wird das Oberflächenpotential zunehmend geschwächt, so dass die effektive Reichweite, mit welcher das Potential in die Lösung bzw. in das Porenvolumen hineinragt, drastisch sinkt. Ein Maß für diese Reichweite ist die sogenannte Debye-Länge  $\lambda_D$ . Die Debye-Länge ist die Strecke, in welcher das Oberflächenpotential auf das 1/e-fache abgeschwächt ist. Die Debye-Länge ist stark von der Elektrolytkonzentration bzw. der Ionenstärke des Elektrolyten  $I_E$  (mol/m<sup>3</sup>) abhängig.

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \cdot k_b T}{e^2 \cdot N_A \cdot I_E}} \quad (14)$$

$$I_E = \frac{1}{2} \sum z_i^2 \cdot C_i \quad (15)$$

Wobei  $\varepsilon_0$  die Permittivität des Vakuums (J·V<sup>-2</sup>·m<sup>-1</sup>),  $\varepsilon_r$  die relative Permittivität der Lösung (dimensionslos),  $e$  die Elementarladung (C),  $N_A$  die Avogadrokonstante (mol<sup>-1</sup>),  $z_i$  die Valenz (dimensionslos) und  $C_i$  die Konzentration des jeweiligen Ions  $i$  beschreibt. Die Debye-Länge liegt in einer 1 M bzw. 1 mM Kaliumchloridlösung im Bereich von 0.3 bzw. 97 nm (siehe Abbildung 8.B).<sup>[205]</sup> Diese Reichweiten liegen im Falle von nano- bzw. mesoporenen Membranen im Bereich der Porengrößen. Die Oberflächenpotentiale können überlappen und verstärken den oben beschriebenen EEE (siehe Abbildung 8.A). Die Stärke der Überlappung bestimmt die Ionenselektivität. Diese nimmt mit steigendem Zetapotentiale und damit mit zunehmender Oberflächenladungsdichte und mit abnehmender Elektrolytkonzentration bzw. abnehmender Porengröße, zu.

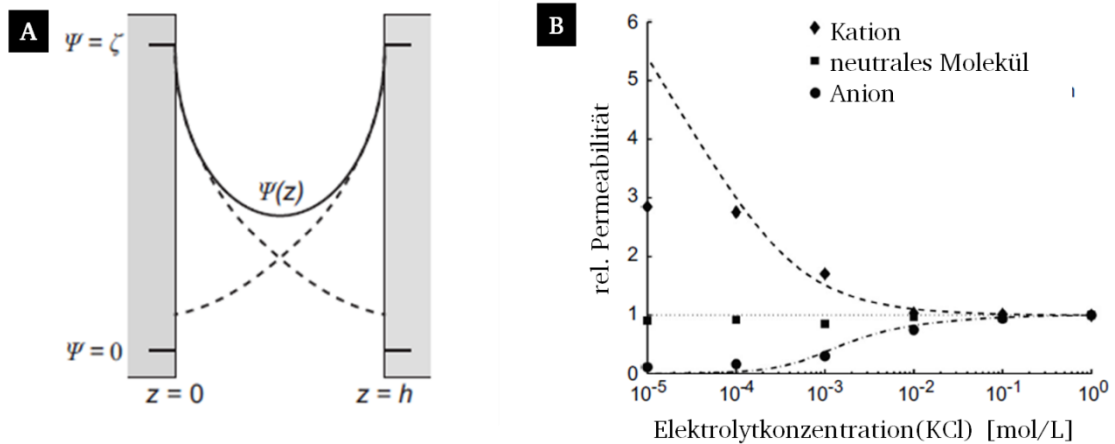


Abbildung 8: Schematische Darstellung des Potentialverlaufs innerhalb von mesoporenen zylindrischen Poren (A). Mit dem vorliegenden Potential  $\psi(x)$ , dem Abstand  $z$  und der Porengröße  $h$ . Auftragung der relativen Permeabilität einer zylindrischen Pore mit  $h=50$  nm in Bezug auf Ionen und neutralen Teilchen gegen die Elektrolytkonzentration (B).<sup>[205]</sup>

Das Oberflächenpotential  $\Psi(z)$  kann in erster Näherung durch eine Hyperbelfunktion beschrieben werden.

$$\psi(z) = \zeta \cdot \frac{\cosh((h/2 - z)/\lambda_D)}{\cosh(h/2\lambda_D)} \quad (16)$$

Dabei ist  $z$  (m) der Abstand von der Oberfläche,  $h$  (m) die Porengröße bzw. Kanalbreite und  $\zeta$  das Zetapotentiale (V). Auf diese Art lassen sich geladene Stoffe, welche um ein Vielfaches kleiner sind als die Porengröße, effektiv abtrennen (Selektion durch elektrostatische Abstoßung). Proteine sind, aufgrund ihres amphoteren Charakters, besonders gut für ein

solches elektrostatisches Abtrennungsverfahren geeignet. Durch die Wahl des pH-Wertes werden unterschiedliche Nettoladungen der verschiedenen Proteine erzielt. Die Permeabilität der Proteine und damit die Selektivität der Membran können somit gezielt gesteuert werden. Außerhalb des pH-Bereiches des isoelektrischen Punktes kann die Nettoladung  $q$  ein Vielfaches von Eins erreichen. Die Nettoladung wird durch gebundene Ionen zusätzlich beeinflusst.<sup>[206]</sup> Dies verstärkt die elektrostatische Wechselwirkung und führt zur einer Verstärkung des EEE. Ein Maß für die Stärke des EEE ist der sogenannte Exclusion-Enrichment-Koeffizient  $\beta$  (Gleichung 14).

$$\beta = \frac{1}{h} \int_0^h \exp\left(-\frac{q\zeta}{k_B T} \cdot \frac{\cosh((h/2 - z)/\lambda_D)}{\cosh(h/2\lambda_D)}\right) dz \quad (17)$$

Dabei wird ersichtlich, dass der EEE ebenfalls von der Nettoladung sowie von dem Zetapotential abhängig ist. So erhöhten SAKSENA und ZYDNEY die Selektivität von kommerziellen Polyethersulfonmembranen bezüglich Albumin, durch die Absenkung des pH-Wertes und durch Erniedrigung der Elektrolytkonzentration, um das bis zu 20-fache.<sup>[207]</sup>



### 3.7 Elektroosmotischer Fluss

In Separationsprozessen, bei denen Ionen durch eine von Außen angelegte Spannung abgetrennt werden, tritt bei gegebener Porosität der sogenannte elektroosmotische Fluss (EOF) auf. Dieser wird durch die Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht an der Membranoberfläche verursacht (siehe Abbildung 9.A). Eine elektrische Doppelschicht bildet sich aus, sobald entsprechende Ladungsträger auf einer Oberfläche in erhöhter Konzentration vorliegen. Dies kann durch eine elektrische Polarisation einer leitenden Oberfläche oder durch Integration bzw. Adsorption entsprechender Ladungsträger geschehen. Die Gegenionen konzentrieren sich an bzw. auf der Membranoberfläche. Die mobilen Gegenionen in der diffusen Schicht migrieren zur entsprechenden Elektrode (siehe Abbildung 9.B). Die migrierenden Ionen schleppen dabei Lösungsmittelmoleküle mit (hier nicht dargestellt), woraus ein effektiver Volumenstrom durch die Membran entsteht.

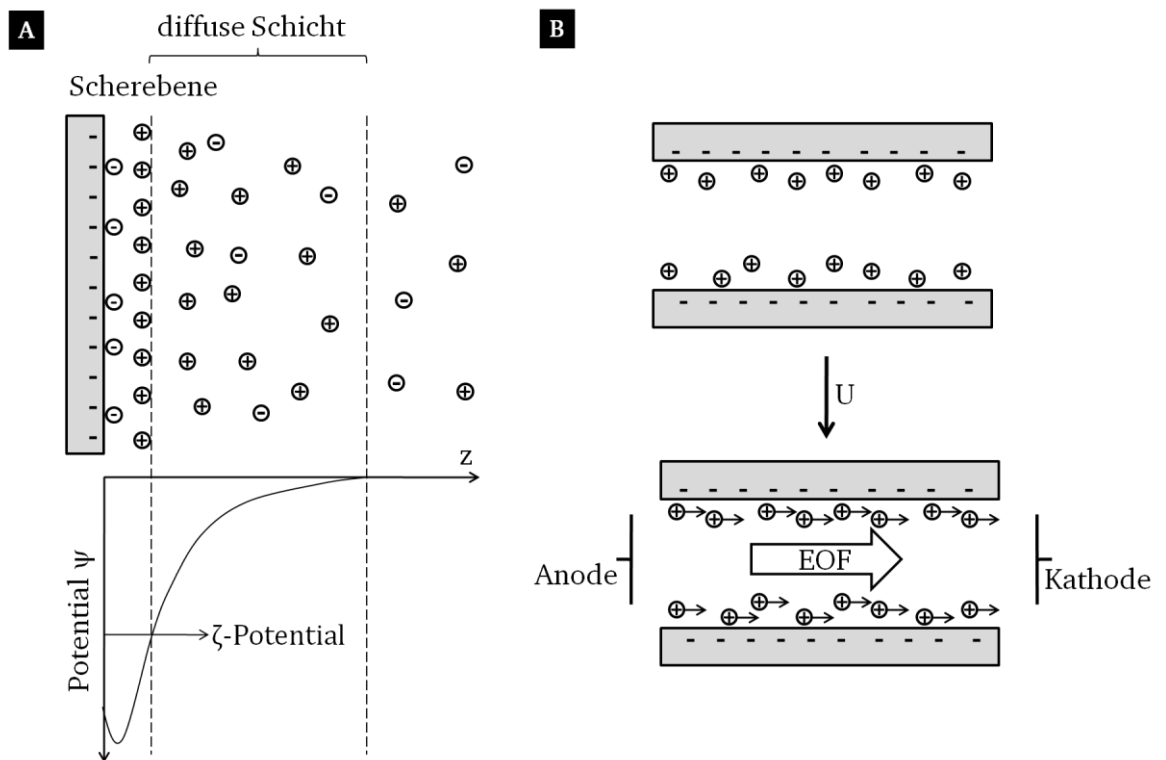


Abbildung 9: Schematische Darstellung der elektrischen Doppelschicht und Potentialverlauf in Abhängigkeit zum Abstand  $z$  (A). Schematische Darstellung des elektroosmotischen Flusses innerhalb einer zylindrischen Pore (B).

Dabei wird zwischen dem Transport von solvatisierenden und "freien" Lösungsmittelmolekülen unterschieden. Solange die Gegenionen in dem Lösungsmittel gelöst sind, werden stets die solvatisierenden Lösungsmoleküle mit transportiert. Der Transport der "freien" Lösungsmittelmoleküle ist stark von der Porengröße und der Elektrolytkonzentration abhängig und übersteigt, in stark hydrierten mesoporösen Membranen, meist den Anteil der solvatisierenden Lösungsmittelmoleküle deutlich. Der Volumenstrom, welcher durch die "freien" Lösungsmittelmoleküle erfolgt, wird volumetrischer elektroosmotischer Fluss genannt ( $\text{EOF}_V$ ). Die Abhängigkeit des  $\text{EOF}_V$  von der Porengröße und der Elektrolytkonzentration ist von ZABOLOTSKII *et al.* berechnet worden.<sup>[32]</sup>



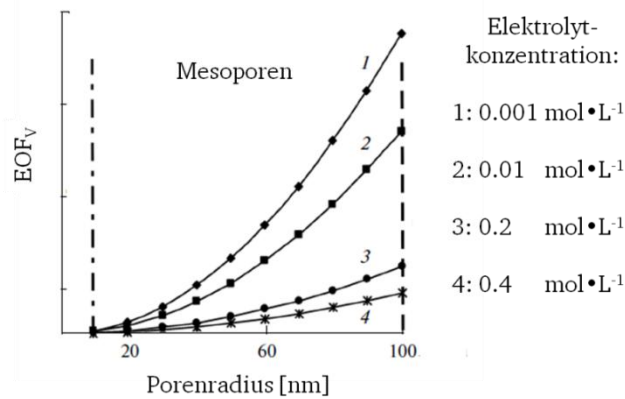


Abbildung 10: Auftragung des volumetrischen elektroosmotischen Flusses (EOF<sub>V</sub>) gegen den Radius der mesoporösen zylindrischen Pore bei verschiedenen Elektrolytkonzentrationen (hier KCl).<sup>[32]</sup>

Der volumetrische elektroosmotische Fluss wird unterhalb einer Porengröße zwischen 2.0 und 3.5 nm komplett unterdrückt (siehe Abbildung 10).<sup>[32]</sup> Der EOF<sub>V</sub> wird, neben der Porengröße und der Elektrolytkonzentration, auch maßgeblich von der Geschwindigkeit, mit der das Lösungsmittel durch zylindrischen Poren strömt, bestimmt. Diese sogenannte lineare elektroosmotische Geschwindigkeit  $v_{EOF}$  (m·s<sup>-1</sup>) beschreibt die Geschwindigkeit, mit welcher die Gegenionen an der Scherebene (siehe Abbildung 9.A) migrieren.

$$v_{EOF} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \cdot E \cdot \zeta}{\eta} \quad (18)$$

Wobei E der elektrische Feldgradient (V·m<sup>-1</sup>) innerhalb der Membran mit der Dicke  $l$ ,  $\zeta$  das Zetapotential (V) und  $\eta$  die Viskosität der Lösung (Pa·s) beschreibt. Im Falle von anwesenden Polyelektrolyten muss eine Erhöhung der Viskosität der Lösung berücksichtigt werden. Die Viskosität der Lösung wird dabei durch den Volumenbruch des gelösten Polymers  $\Phi$  entsprechend erhöht. Mit der Viskosität des reinen Lösungsmittels  $\eta_0$  ergibt sich.

$$\eta = \eta_0 \left( 1 + \frac{5}{2} \phi \right) \quad (19)$$

Das Zetapotential ist das Potential, welches in der Scherebene vorliegt (siehe Abbildung 9.A). Die Scherebene ist nach STERN die Grenzebene zwischen der Schicht der fixierten Gegenionen (Sternschicht) und der Schicht der mobilen Gegenionen (diffusive Schicht). Das Zetapotential ist direkt proportional zur Oberflächenladungsdichte  $\sigma$  (C·m<sup>-2</sup>) und der Debye-Länge  $\lambda_D$  (m).

$$\zeta = \frac{\sigma \cdot \lambda_D}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \quad (20)$$

Die Teilchenstromdichte  $J_i$  eines bestimmten Stoffes  $i$  kann durch eine Erweiterung von Gleichung 9 und Gleichung 13 beschrieben werden (migrationsbasierender Selektionsprozess mittels poröser Membranen).

$$J_i = D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} + \frac{zF}{RT} C_i D_i \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \cdot E \cdot \zeta}{\eta} C_i \quad (21)$$

Dabei ist zu beachten, dass die Teilchenstromrichtungen der einzelnen Terme, der Diffusion (siehe Gleichung 9, Kap. 3.5), der Migration (siehe Gleichung 13, Kap. 3.5) und der des EOF, in entgegengesetzte Richtungen verlaufen können. Die Gesamtteilchenstromdichte  $J_i$  und deren Richtung ergibt sich aus der Summe der drei Terme (siehe Gleichung 19). Der EOF bestimmt das Trennverfahren maßgeblich und sollte in Bezug auf die Selektivität einer Membran möglichst verhindert werden. In der analytischen Kapillarelektrophorese wird der EOF u. a.

durch eine Beschichtung der inneren Kapillaroberfläche mit einem neutralen hydrophilen Polymerfilm erreicht.<sup>[208,209]</sup> In wässrigen Lösungen quillt der hydrophile Polymerfilm und bildet ein Hydrogel aus. Innerhalb dieses Gels sind die entsprechenden Gegenionen fixiert, d.h. die Grenzschicht zwischen fixierten und mobilen Gegenionen (Scherebene, siehe Abbildung 9.A) wird, mit zunehmender Schichtdicke des gequollenen Polymerfilms, zunehmend von der Oberfläche entfernt. Durch die Verschiebung der Scherebene reduziert sich das Zetapotential (hydrodynamische Abschirmung). Der EOF wird somit nach Gleichung 18 vermindert.<sup>[210]</sup> Der EOF in PAOX-Membranen ist bekannt und kann durch die Wahl des pH-Wertes sowie durch Oberflächenmodifikationen gezielt gesteuert werden.<sup>[31,211–213]</sup> Hierbei gilt Gleichung 21 nur für ein isobares System, in dem der Teilchenstrom bzw. der durch den EOF verursachten Volumenstrom nicht zu einem Druckanstieg auf der jeweiligen Seite der Membran führt.

Als definierte Aufgabenstellung dieser Arbeit stand die Frage im Raum, ob der EOF auch durch einen bestimmten Gegendruck auf der entsprechenden Seite der Membran negiert werden kann. Der durch den EOF verursachte Volumenstrom in Richtung einer geschlossenen Kammer erzeugt einen stetig ansteigenden Druck. Der so entstehende Volumenstrom soll dem Volumenstrom des EOF entgegenwirken. Nach dem Hagen-Poiseuille'schen Gesetz (siehe Gleichung 22) ist der Volumenstrom  $\partial V/\partial t$  ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) durch einen zylindrischen Kanal abhängig von der Druckdifferenz  $\Delta p$  (Pa) zwischen den beiden Seiten der Membran. Daraus ergibt sich nach Ableiten die Geschwindigkeit des druckgetriebenen Volumenstroms innerhalb des Kanals  $v_p$  ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

$$\frac{\partial V}{\partial t} = \pi r^2 \frac{\partial x}{\partial t} = \frac{\pi r^4 \cdot \Delta p}{8\eta \cdot l} \quad (22)$$

$$v_p = \frac{\partial x}{\partial t} = \frac{r^2 \cdot \Delta p}{8\eta \cdot l} \quad (23)$$

Mit der stark vereinfachten Annahme, dass die Geschwindigkeiten der Volumenströme  $v_{\text{EOF}}$  und  $v_p$  über die Breite des Kanals konstant sind, können im Falle eines Gleichgewichtsdruckes die Gleichungen 18 und 23 gleichgesetzt werden.

$$v_{\text{EOF}} = -v_p \quad (24)$$

es folgt

$$\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \cdot E \cdot \zeta}{\eta} = \frac{r^2 \cdot \Delta p}{8\eta \cdot l} \quad (25)$$

Nach Auflösung ergibt sich für den Gleichgewichtsdruck  $\Delta p$ .

$$\Delta p = \frac{8\varepsilon_0 \varepsilon_r \cdot E \cdot \zeta \cdot l}{r^2} \quad (26)$$

Demnach könnte anhand des gemessenen Gleichgewichtsdruckes sowie des elektrischen Feldgradienten durch die Membran und der relativen Permittivität der Lösung theoretisch das Zetapotential der Porenoberfläche bestimmt werden.

---

## 4 Ergebnisse und Diskussion

---

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Funktionalisierung und Charakterisierung von porösen Aluminiumoxidmembranen. Die Aluminiumoxidmembranen werden mit unterschiedlichen Polymeren funktionalisiert. Das Ziel dieses Kapitels ist es, den Einfluss der verschiedenen Funktionalisierungen auf die elektrodialytischen Eigenschaften der Aluminiumoxidmembranen zu untersuchen. Es werden in dieser Arbeit zwei Arten von porösen Aluminiumoxidmembranen als Trägermaterial verwendet. Zum einen werden kommerziell erhältliche PAOX-Membranen untersucht. Diese zeigen eine geringe mechanische und chemische Stabilität und besitzen die Tendenz durch die Funktionalisierung zu verstopfen. Daher werden zum anderen kommerzielle Filterkeramiken (ALOX-Membranen), bestehend aus zusammengesinterten Korundpartikeln, mit einer höheren chemischen und mechanischen Stabilität untersucht. Die chemischen Eigenschaften der beiden Trägermaterialien sind in Kapitel 3.1 erläutert. Die entsprechenden Polymere werden überwiegend durch oberflächeninduzierte Polymerisation an die Oberfläche der porösen Aluminiumoxidmembranen angebunden (siehe Kap. 3.4 und 3.4). Dabei werden sowohl verschiedene NCA-Monomere sowie ionische Monomere für die Funktionalisierung verwendet. Abbildung 11 zeigt die cyclisierten NCA-Monomere basieren auf den  $\alpha$ -Aminosäuren Glutaminsäure, Lysin und Phenylalanin. Die in dieser Arbeit verwendeten Derivate, namentlich Glutaminsäure- $\gamma$ -benzylester-NCA (Benzylglutamat-NCA, BzG-NCA), Z-Lysin-NCA ( $N_\epsilon$ -Benzyloxycarbonyl-Lysin-NCA, Z-Lys-NCA, Cbz-Lys-NCA) und Phenylalanin-NCA (PA-NCA).

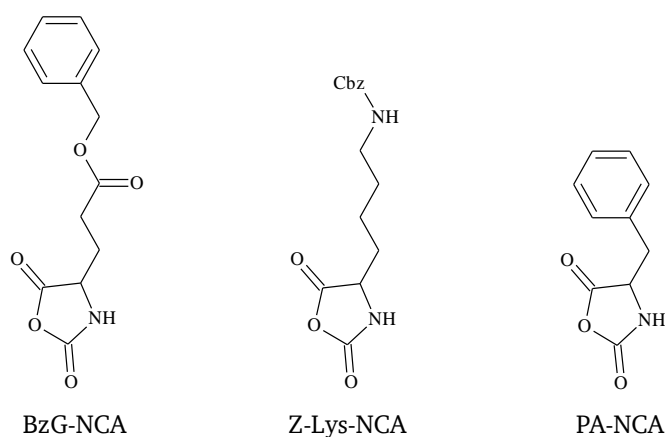
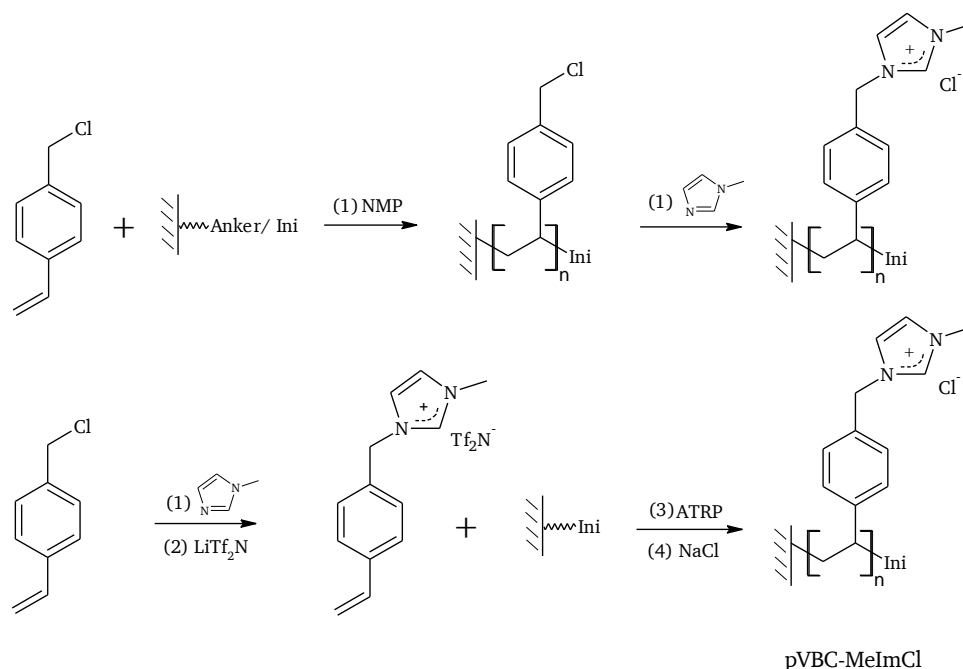


Abbildung 11: Schematische Darstellung der verwendeten Aminosäuren-NCAs. Von links nach rechts: Glutaminsäure- $\gamma$ -benzylester-NCA (BzG-NCA), Z-Lysin-NCA (Z-Lys-NCA, Cbz-Lys-NCA) und Phenylalanin-NCA (PA-NCA).

Funktionalisierung von PAOX-Membranen mit Polylysin (pLys) oder Polyphenylalanin (pPA) sind in der Literatur bis dato nicht beschrieben, weshalb der Focus der NCA-Polymerisationen auf diesen Derivaten liegt. Eine Funktionalisierung der hier eingesetzten ALOX-Membranen mit NCA-Monomeren ist in der Literatur ebenfalls noch nicht beschrieben.

In weiterführenden Untersuchungen werden verschiedene Anbindungsarten eines ionischen Polymers untersucht. Es werden speziell die Methoden der kontrollierten radikalischen

Polymerisation NMP und ATRP genutzt. Das ionische Polymer auf Basis von Vinylbenzylchlorid (VBC), namentlich poly-1-Vinylbenzyl-3-methylimidazoliumchlorid (pVBC-MeImCl), wird in diesem Zusammenhang genauer untersucht. In Reaktionsschema 5 sind die oberflächeninduzierten Polymerisationen NMP und ATRP für die Anbindung des kationischen Polymers schematisch dargestellt.



Reaktionsschema 5: Oberflächeninduzierte NMP von VBC und anschließende Umsetzung mit 1-Methylimidazol (obere Reaktionsschema). Synthese des ionischen Monomers VBC-MeImTf<sub>2</sub>N und anschließende oberflächeninduzierte ATRP (untere Reaktionsschema).

Die funktionalisierten Aluminiumoxidmembranen (PAOX- und ALOX-Membranen) werden mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskopie (REM), Infrarotspektroskopie (MIR und NIR), Kontaktwinkelmessungen gegenüber Wasser (KW), Thermogravimetrie (TG) und Quecksilberporosimetrie (HgP) charakterisiert. Das bildgebende Verfahren der REM stellt eine semiquantitative Analyseverfahren da, mit Hilfe derer eine homogene bzw. heterogene Morphologie der Beschichtung innerhalb der Poren nachvollzogen werden kann. Für die Untersuchung der internen Porenoberfläche werden die Membranen kurz vor der Probenpräparation zerbrochen. Ein spektroskopischer Nachweis der Polymere erfolgt mittels MIR- und NIR-Spektroskopie. Kontaktwinkelmessungen mit entsalztem Wasser ergänzen die Analytik und geben Rückschlüsse auf die hydrophilen bzw. hydrophoben Oberflächeneigenschaften. Hierbei werden die Kontaktwinkel, aufgrund der unterschiedlichen Porengrößen der PAOX-Membranen (siehe Abbildung 3.B, Kap. 3.1), jeweils auf beiden Seiten gemessen. Thermogravimetrische Messungen erlauben Rückschlüsse auf die relative Menge an gebundenem Polymer. Durch Hg-porosimetrische Messungen werden Informationen bezüglich der Porengrößenverteilung der Aluminiumoxidmembranen erhalten. Analysen anhand Thermogravimetrie und Quecksilberporosimetrie beschränken sich auf die ALOX-Membranen, da nur hier genügend Masse an Probe bereit gestellt werden kann. Elektrodialytische Messungen schließen die Untersuchungen der funktionalisierten Aluminiumoxidmembranen ab.

---

Nach einer Einführung in das verwendete System zur Untersuchung der elektrodialytischen Eigenschaften der Membranen in Kapitel 4.1 folgen die Kapitel 4.2 und 4.3 mit den Untersuchungen zu den jeweiligen funktionalisierten Aluminiumoxidmembranen. Der Schwerpunkt der elektrodialytischen Messungen liegt auf der Untersuchung des Einflusses der Funktionalisierung auf den EOF. Desweiteren werden die Teilchenstromdichte der Oleationen sowie eine etwaige Selektivität bezüglich der Oleatanionen (Analyt) und des globulären Protein Albumin (Diskriminante) untersucht. Aufgrund der makroporösen Eigenschaften der eingesetzten Aluminiumoxidmembranen ist eine Untersuchung bezüglich einer Größen-selektivität durch den Einsatz des Albumins nur bedingt Gegenstand der Ergebnisdiskussion. Das Hauptaugenmerk liegt hierbei auf dem Einfluss des Albumins sowie der geringen Mengen an zusätzlichen Elektrolytsalzen auf die elektrodialytischen Eigenschaften der funktionalisierten Aluminiumoxidmembranen. In Kapitel 4.2. und 4.3. werden die NCA-Funktionalisierung der PAOX- sowie der ALOX-Membranen beschrieben und diskutiert. Abschließend wird in Kapitel 4.4 die unterschiedlichen Anbindungsmethoden des pVBC-MeImCl an die ALOX-Membranen untersucht. Nach jedem Kapitel folgt ein kurzes Zwischenfazit mit einer kapitelübergreifenden Auswertung, indem die Ergebnisse eines Themenbereiches zusammenhängend diskutiert werden.

## 4.1 Verwendetes System für die elektrodialytische Untersuchungen

Das Grundprinzip der Elektrodialyse beruht auf einem Migrationstransport von Ionen durch semipermeable ED-Membranen (siehe Abbildung 6, Kap. 3.5). Das verwendete Messsystem besteht im Gegensatz zu herkömmlichen Elektrodialysezellen nur aus zwei Elektrodialyse- und zwei Elektrodenkammern (siehe Abbildung 12). Die funktionalisierte Aluminiumoxidmembran trennt die beiden Elektrodialysekammern ab und soll dabei als mögliche semipermeable Membran (ED-Membran) fungieren. Der Aufbau der im Rahmen dieses Projektes entworfenen Messzelle ist Abbildung 12 gezeigt.

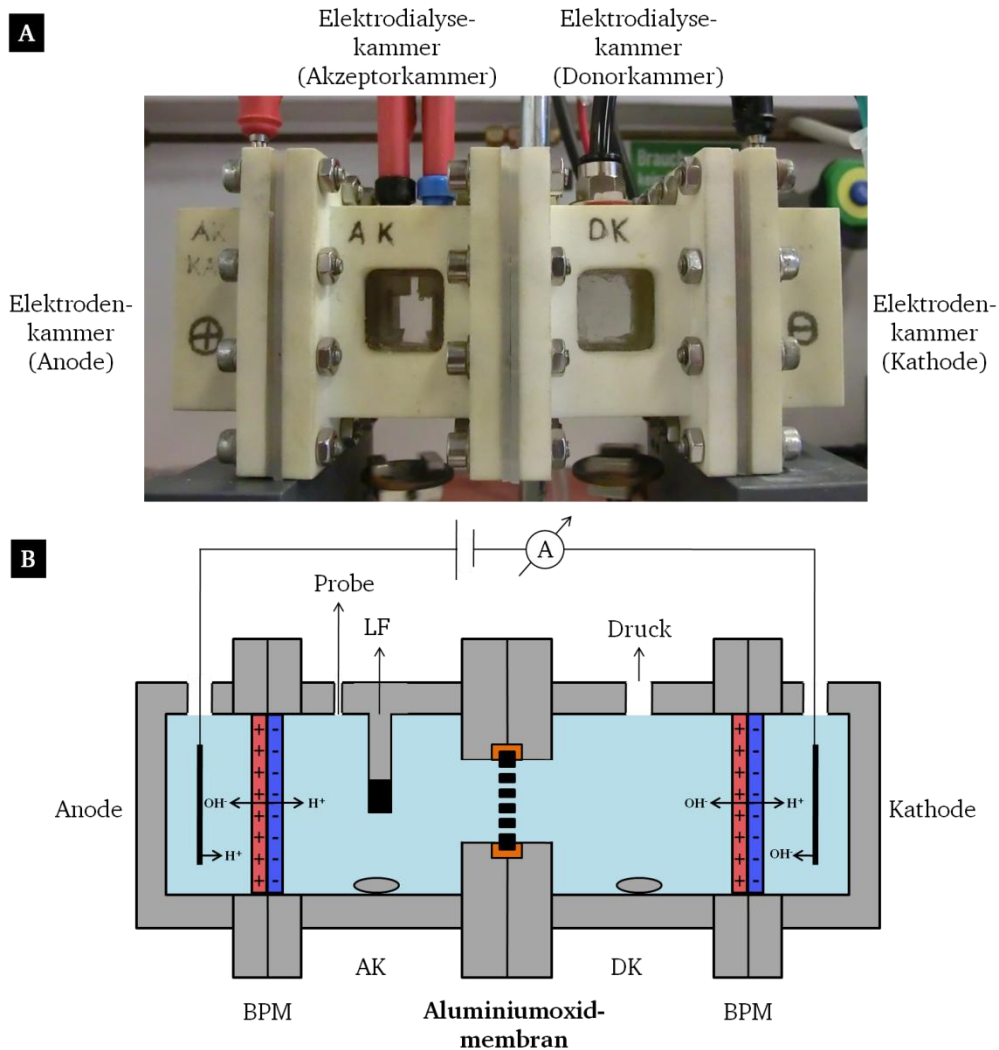
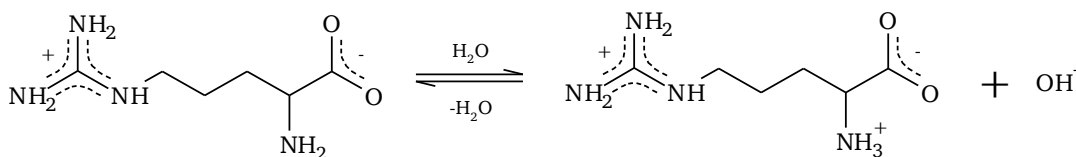


Abbildung 12: Lichtbild (A) und schematische Darstellung (B) des verwendeten Moduls zur Durchführung der elektrodialytischen Messungen. Mit den Elektrodenkammern, den Elektrodialysekammern Akzeptorkammer (AK) und Donorkammer (DK), den bipolaren Membranen (BPM) und der porösen Aluminiumoxidmembran.

Die zwei Elektrodialysekammern werden als Donorkammer (DK) und Akzeptorkammer (AK) bezeichnet. Zur Bestimmung eines EOFs wird der Druck in der geschlossenen Donorkammer gemessen. Die durch den Druckanstieg verursachte Komprimierung der in den Verbindungsschläuchen befindlichen Luft lässt einen Rückschluss auf das durch den EOF in die Donorkammer gepumpte exakte Volumen nicht zu. Die Probenentnahme für die

Bestimmung der Oleat- und Albuminkonzentration erfolgt in bestimmten zeitlichen Intervallen. Eine Probenentnahme in der Donorkammer ist dabei mit einem Druckausgleich verbunden. Die Messung der Leitfähigkeit (LF) erfolgen kontinuierlich in der Akzeptorkammer. Hierbei ist anzumerken, dass die Leitfähigkeitsmessungen durch hohe Ionenströme negativ beeinflusst wird, sodass oft keine auswertbaren Daten erhalten werden. Zur Untersuchung einer etwaigen Selektivität wird zu Beginn der Messung die DK entsprechend mit einer Elektrolytlösung, welche den Analyt (Oleationen mit  $C_{OA} = 10 \text{ mM}$ ) und die Diskriminante (Albumin mit  $C_{Alb} = 4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) enthält, gefüllt. Die Akzeptorkammer wird zuvor mit der reinen Elektrolytlösung (150 mM Argininlösung) gefüllt. Desweiteren werden Messungen ohne Diskriminante durchgeführt, um die Teilchenstromdichte des Oleats unabhängig von der Diskriminanten zu untersuchen.

Der verwendete Elektrolyt muss dabei genügend Ladungsträger bereitstellen, um eine hinreichende Leitfähigkeit zu gewährleisten. Desweiteren ist eine Deprotonierung der Ölsäure vonnöten, da die freie Säure praktisch unlöslich in Wasser ist und nicht migriert. Die basische Aminosäure Arginin stellt durch Hydrolyse entsprechende Ionen zur Verfügung und sorgt ebenfalls für die Deprotonierung der Ölsäure, weshalb hier standardmäßig eine 150 mM Argininlösung als Elektrolytlösung eingesetzt wird. Das zwitterionische Arginin steht dabei mit dem einfach positiv geladenen Argininiumkation in wässriger Lösung im folgenden Gleichgewicht (siehe Reaktionsschema 6).

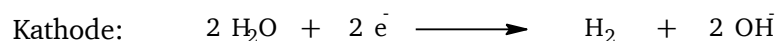
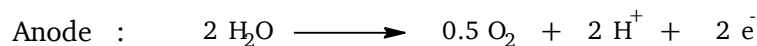


Reaktionsschema 6: Gleichgewichtsreaktion des Arginins in wässriger Lösung innerhalb eines pH-Bereichs zwischen 9 und 12.5.

Anhand des gemessenen pH-Wertes von 11.37 ergibt sich eine Konzentration an Argininiumkationen von 24 mM. Dies entspricht einem Dissoziationsgrad von 16 %. In den beiden Elektrodenkammern wird eine 0.5 M Natriumsulfatlösung als redoxinierte Elektrolytlösung eingesetzt. Generell muss bei dem Prozess der Elektrodialyse stets die Elektroneutralität innerhalb der jeweiligen Kammer gewährleistet sein, d.h. für jedes transportierte Ion in eine Dialysekammer muss entweder ein gleichgeladenes Ion entfernt oder ein entgegengesetzt geladenes Ion hinzugefügt werden (siehe Abbildung 6, Kap. 3.5). Durch den Einsatz von bipolaren Membranen der Firma Fumatech GmbH (Fumatech FBM) zwischen den Elektrodenkammern und den Elektrodialysekammern wird die Elektroneutralität aufrecht erhalten. Bipolare Membranen (BPM) bestehen aus einem Verbund aus einer Kationenaustausch- und einer Anionenaustauschmembran, womit diese praktisch für keinerlei Ionen permeabel sind. Dabei werden bei korrekter Orientierung an der Grenzfläche zwischen der Kationen- und Anionenaustauschmembran, durch elektrokatalytisch getriebene Autodissoziation von Wasser, Protonen in Richtung Kathode und Hydroxidionen in Richtung Anode freigesetzt (siehe Abbildung 12.B). Dadurch wird ein effektiver Stofftransport möglich. Auf dieses System übertragen bedeutet dies, dass für jedes Oleation, welches von der Donorkammer in die Akzeptorkammer transportiert wird, entweder ein Proton in die Akzeptor abgegeben oder alternativ ein Proton aus der Donorkammer entfernt werden muss.



Die Protonen liegen dabei ausschließlich in Form des protonierten Arginins vor (siehe Reaktionsschema 6). Alternativ muss für jedes Oleation, welches aus der Donorkammer in die Akzeptorkammer transportiert wird, ein Hydroxidion aus der Akzeptorkammer entfernt oder ein Hydroxidion in der Donorkammer hinzugefügt werden. Durch die Elektrolyse des Wassers an den Elektrodenoberflächen werden in der Kathodenkammer Hydroxidionen und in der Anodenkammer entsprechend Protonen freigesetzt.



Reaktionsschema 7: Reaktionen der Wasserelektrolyse an den Elektroden während der elektrodialytischen Messung.

Diese werden von den jeweiligen erzeugten Protonen bzw. Hydroxidionen der bipolaren Membran, unter Rückbildung von Wasser, abgefangen (siehe Abbildung 12.B). Die Elektrolyse des Wassers bewirkt eine allmähliche Volumenabnahme der Elektrodenkammerlösung. Der entstehende Sauerstoff bzw. der entstehende Wasserstoff entweicht durch eine kleine Öffnung an der Decke der Elektrodenkammern. Der gemessene Gesamtionenstrom zwischen den Elektroden wird hauptsächlich durch Hydroxid- und Oleationen sowie Argininiumionen transportiert. Das Hydroxidion ist elektrophoretisch sehr mobil und sollte im Falle einer fehlenden Membranselektivität den Hauptteil an dem fließenden Strom tragen. Im Falle eines ohmschen Verhaltens ist der Strom antiproportional zum Gesamtwiderstand der Messzelle. Der Gesamtwiderstand kann stark vereinfacht als Summe der in Reihe geschalteter Einzelwiderstände der Elektrodenkammerlösungen, der Dialysekammerlösungen, sowie der beiden bipolaren Membranen (BPM) und der funktionalisierten Aluminiumoxidmembran angesehen werden (siehe Abbildung 12). Dabei werden die Widerstände der Elektrodenkammern und der bipolaren Membranen als konstant angenommen. Im Falle eines konstanten Widerstandes der funktionalisierten Aluminiumoxidmembran können durch die Messung der Leitfähigkeit (Kehrwert des spezifischen Widerstandes) der Akzeptorkammerlösung und durch die Messung des Gesamtionenstroms Rückschlüsse auf die Leitfähigkeit der Donorkammerlösung erhalten werden. Der Zusammenhang des gemessenen Gesamt-ionenstroms und der Leitfähigkeit einer Dialysekammerlösung soll als ergänzende Information zur Auswertung der elektrodialytischen Messungen herangezogen werden. Eine kontinuierliche Messung des pH-Wertes während der elektrodialytischen Messungen konnte aufgrund der Konstruktion der Messzelle nicht durchgeführt werden. In Abbildung 13 ist der Verlauf des pH-Wertes exemplarisch dargestellt. Dabei wurde die angelegte Spannung von 20 Volt nach 3.25 h auf 40 Volt erhöht. Als Elektrodialysemembran wird eine unmodifizierte ALOX-Membran verwendet.

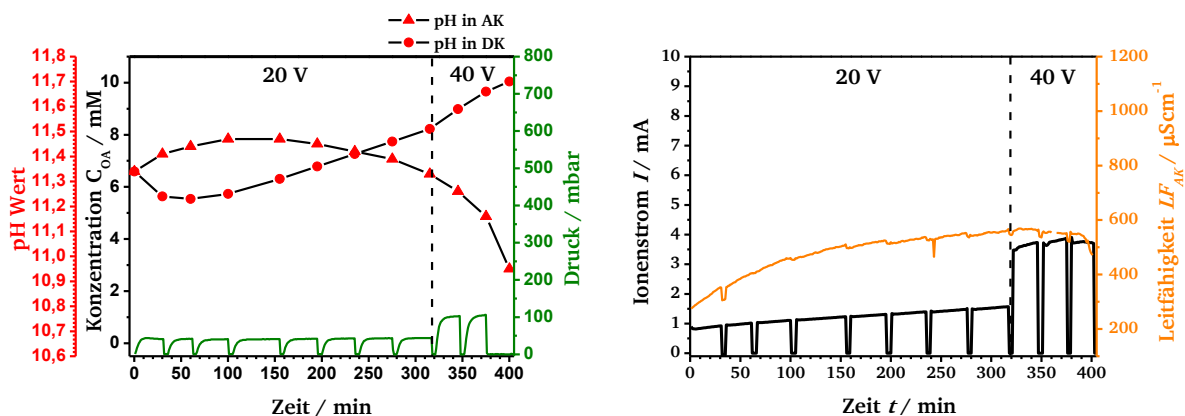


Abbildung 13: Elektrodialytische Messung zur Bestimmung der Änderung des pH-Wertes in der AK und DK in Abwesenheit von Oleationen. Auftragung des pH-Wertes sowie des Druckes in der DK gegen die Messzeit (links). Auftragung des Ionenstroms sowie der Leitfähigkeit der Akzeptorkammerlösung gegen die Messzeit (rechts). Mit 150 mM Argininlösung als AK- und DK-Lösung sowie einer angelegten Spannung von 20 Volt (erster Abschnitt) und 40 Volt (zweiter Abschnitt).

Es zeigt sich, dass der pH Wert im Laufe der elektrodialytischen Messung in der Akzeptorkammer insgesamt abnimmt und in der Donorkammer insgesamt zunimmt. Dies resultiert aus den bereitgestellten Protonen und Hydroxidionen der bipolaren Membranen (siehe Abbildung 12.B). Der anfänglich entgegengesetzter Verlauf der pH-Werte geht vermutlich auf eine erhöhte Migration von Hydroxidionen von der Donorkammer in die Akzeptorkammer zurück, welche zunächst zu einer Polarisation der beiden Dialysekammern führt. Diese wird im Laufe der Messung zunehmend kompensiert. Die Leitfähigkeit steigt zunächst relativ stark an und nähert sich im Laufe der Messung asymptotisch einem Grenzwert. Der anfängliche Anstieg kann auf Spuren von überschüssiger Kaliumchloridlösung, in welche die bipolaren Membranen aufbewahrt werden, zurückzuführen sein. Ein schlüssiger Zusammenhang zwischen pH-Wert und Leitfähigkeit kann hier nicht hergestellt werden. Ein etwas anderes Bild in Bezug auf die Leitfähigkeit ergibt sich in Anwesenheit von Oleationen (siehe Abbildung 14).

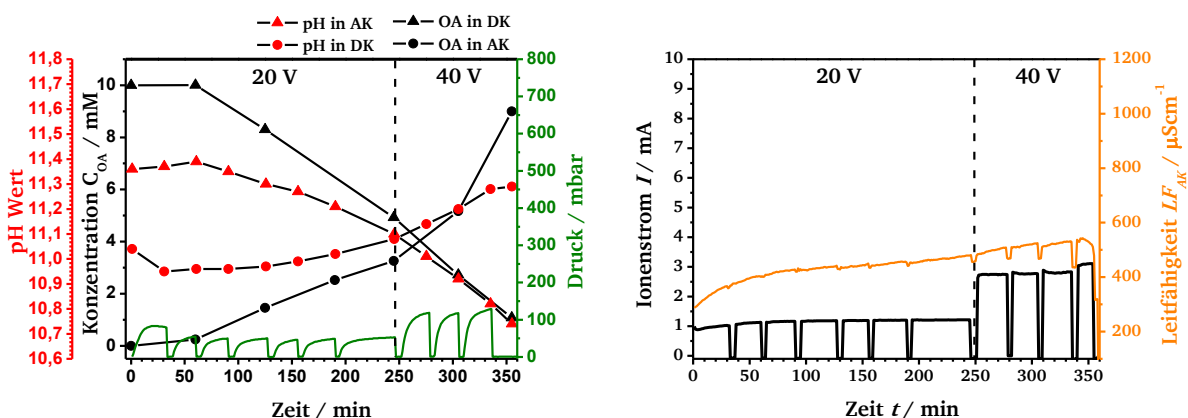
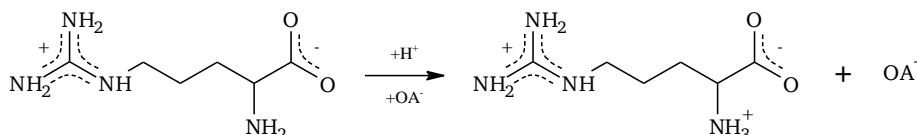


Abbildung 14: Elektrodialytische Messung zur Bestimmung der Änderung des pH-Wertes in der AK und DK in Anwesenheit von Oleationen. Auftragung des pH-Wertes, der Oleationenkonzentration sowie des Druckes in der DK gegen die Messzeit (links). Auftragung des Ionenstroms sowie der Leitfähigkeit der Akzeptorkammerlösung gegen die Messzeit (rechts). Mit 150 mM Argininlösung als AK-Lösung und 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäurelösung als DK-Lösung sowie einer angelegten Spannung von 20 Volt (erster Abschnitt) und 40 Volt (zweiter Abschnitt).

Interessanterweise ist der pH-Wert in der Donorkammer, trotz einer beträchtlichen Pufferkapazität der 150 mM Argininlösung, durch Zugabe eines Stoffmengenanteils von 6.7 Mol-% Ölsäure etwas niedriger. Zudem wird ersichtlich, dass der pH-Wert gut mit der Änderung der Oleationenkonzentration korreliert. Im Vergleich zur Änderung des pH-Wertes in Abwesenheit von Oleationen wird ersichtlich, dass der pH-Wert auch messbar von den Oleationen beeinflusst wird. Desweiteren wird die Leitfähigkeit durch die zusätzlichen Oleationen ebenfalls messbar beeinflusst. So steigt die Leitfähigkeit mit zunehmender Oleatkonzentration minimal an. Dies ist auf die Zunahme an Ionen während der Messung zurückzuführen (siehe Reaktionsschema 8).



Reaktionsschema 8: Bildungen von Argininiumoleat. Protonierung des Arginins mit einem Ladungsausgleich durch Oleationen.

Hierbei werden die Protonen von der bipolaren Membran in die Akzeptorkammer freigesetzt (siehe Abbildung 12.B) und die Oleatanionen migrieren durch die Aluminiumoxidmembran von der Donorkammer in die Akzeptorkammer. Im Gegensatz zur Gleichgewichtsreaktion zwischen dem Argininiumion und dem Hydroxidion (siehe Reaktionsschema 6) liegt das Gleichgewicht diese Reaktion innerhalb des pH-Bereich auf der rechten Seite, da das Oleation eine schwächere Base ist. D.h. die allgemeine Ionenkonzentration und damit auch die Leitfähigkeit nehmen mit zunehmender Oleationenkonzentration zu. Da die Leitfähigkeit auch von anderen Ionen beeinflusst wird, z.B. Elektrolytsalze aus der Albumin-Stammlösung (125 mM Na<sup>+</sup>, 16 mM Caprylat, 16 mM N-acetyl-D,L-Tryptophan, max. 100 mM Cl<sup>-</sup>) muss die Oleationenkonzentration gaschromatographisch bestimmt werden. Der quantitative Nachweis des Albumins erfolgt photospektrometrisch.<sup>[214]</sup> Die angelegte Potentialdifferenz sowie eine etwaige Oberflächenladung der porösen Aluminiumoxidmembran verursacht einen Volumenstrom bzw. einen EOF. Durch die Messung des Druckanstiegs in der geschlossenen Donorkammer können Rückschlüsse auf den EOF gezogen werden.

In Bezug auf eine mögliche Selektivität wird der Verlauf der Oleationenkonzentration relativ zum Verlauf der Albuminkonzentration qualitativ untersucht. Eine etwaige Selektivität ergibt sich dabei nach Gleichung 11 (siehe Kap. 3.5). Die exakten Werte der Teilchenstromdichten der Oleationen  $J$  werden durch den Konzentrationsunterschied innerhalb eines bestimmten Zeitintervall  $\Delta t$  bestimmt.

$$J = \frac{\Delta C}{A \cdot \Delta t} \quad (27)$$

$$\delta J = \left| \frac{1}{A \cdot \Delta t} \right| \cdot \delta C + \left| \frac{\Delta C}{A^2 \cdot \Delta t} \right| \cdot \delta A + \left| \frac{1}{A \cdot \Delta t^2} \right| \cdot \delta t \quad (28)$$

Der Konzentrationsunterschied  $\Delta C$  wird durch entsprechende Regressionsgeraden im jeweiligen Messzeitraum  $\Delta t$  ermittelt. Eine genaue Bestimmung der Teilchenstromdichte ist daher nur bei einem annähernd linearen Verlauf der Konzentration möglich ( $R^2 > 0.95$ ). Die Durchtrittsfläche der Membranen  $A$  beträgt  $113.1 \pm 0.2 \text{ mm}^2$ . Der Fehler der Konzentration  $\delta C$  ergibt sich aus den jeweiligen Kalibriergeraden (siehe Kap 5.1.1). Der Gesamtfehler der

---

Teilchenstromdichte  $\delta J$  ergibt sich nach der linearen Fehlerfortpflanzung anhand Gleichung 28. Die erhaltenen Werte der Teilchenstromdichten und deren Fehler sowie weitere charakteristische Parameter der durchgeführten elektrodialytischen Messungen sind in Anhang VI tabellarisch zusammengefasst. Eine quantitative und qualitative Gegenüberstellung erfolgt in den einzelnen Unterkapiteln sowie am Ende jedes Themenbereichs in einem Zwischenfazit mit einer kapitelübergreifenden Auswertung.

---

## 4.2 Funktionalisierung und Charakterisierung von PAOX-Membranen mittels SI-ROP von NCA-Monomeren

---

In den folgenden Kapiteln werden die Funktionalisierungen von PAOX-Membranen mit NCA-Monomeren beschrieben und diskutiert. Dabei werden speziell die Funktionalisierungen mit Polyglutaminsäure- $\gamma$ -benzylester (pBzG), Polylysin (pLys) und Polyphenylalanin (pPA) untersucht. Es sollen mittels Polyaminosäuren hydrophobe Filme (pPA und pBzG) sowie Filme mit positiven Ladungsgruppen (pLys) auf der Oberfläche der PAOX-Membranen realisiert werden. Dabei wird im Falle der hydrophoben Polymere untersucht, inwieweit eine Verringerung der Porengröße der PAOX-Membranen erreicht werden kann. Die primären Aminogruppen des pLys-Films werden in Folgereaktionen derivatisiert. Verschiedene Alkylierungsreagenzien, namentlich 1-Ioddodecan und Benzylbromid, werden in Bezug auf eine mögliche Quaternisierung der Aminogruppe untersucht. Eine Umsetzung mit 1-Pyrazol-1-carboxamidinmonohydrochlorid soll eine Derivatisierung in eine Guanidinygruppe realisieren und damit die Basizität der funktionellen Gruppe deutlich erhöhen. Beide Ansatzpunkte könnten eine positive Ladungsgruppendichte innerhalb des verwendeten pH-Bereichs gewährleisten.

Die Initiierung der Polymerisation der NCA-Monomere erfolgt dabei durch ein auf der Oberfläche zuvor verankertes Aminosilan (siehe Reaktionsschema 1, Kap. 3.2). Hierbei wird 3-Aminopropyltrimethoxysilan (APTES) als Aminosilan eingesetzt. Ungebundene Polymerketten, welche durch Nebenreaktionen oder durch Verunreinigungen in Lösung initiiert werden, können mit Hilfe eines Ultraschallbades oder durch das Einlegen in ein Lösungsmittelgemisch aus Chloroform und Dichloressigsäure (80:20 % v/v) entfernt werden. Im Anschluss an die elektrodialytischen Messungen werden die funktionalisierten PAOX-Membranen bzw. die abgeschiedenen Polymerfilme hinsichtlich etwaiger Ablösungserscheinungen untersucht.

---

### 4.2.1 Unmodifizierte PAOX-Membranen

---

Als Anhaltspunkt für die funktionalisierten PAOX-Membranen wird eine unmodifizierte PAOX-Membran mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskopie, Kontaktwinkelmessungen gegenüber Wasser und IR-Spektroskopie charakterisiert. Die kommerziellen PAOX-Membranen besitzen einen Durchmesser von 13 mm und weisen eine Stärke von 60  $\mu\text{m}$  auf. Die Porengröße wird nominell mit 0.1  $\mu\text{m}$  angegeben. Allerdings weisen die im wesentlichen zur Filtration eingesetzten Membranen ein stark verzerrte konische Porenmorphologie auf, wodurch eine unterschiedliche Porengröße auf beiden Seiten der Membran resultiert (siehe Abbildung 3.B,

Kap. 3.1 und Abbildung 15.A und Abbildung 15.B). Für die bildgebende Analytik werden deshalb beide Seiten der externen Porenoberfläche, sowie die interne Porenoberfläche untersucht. Abbildung 15 zeigt die REM-Aufnahmen der externen und internen Porenoberflächen sowie die Kontaktwinkel gegenüber Wasser einer unmodifizierten PAOX-Membran.

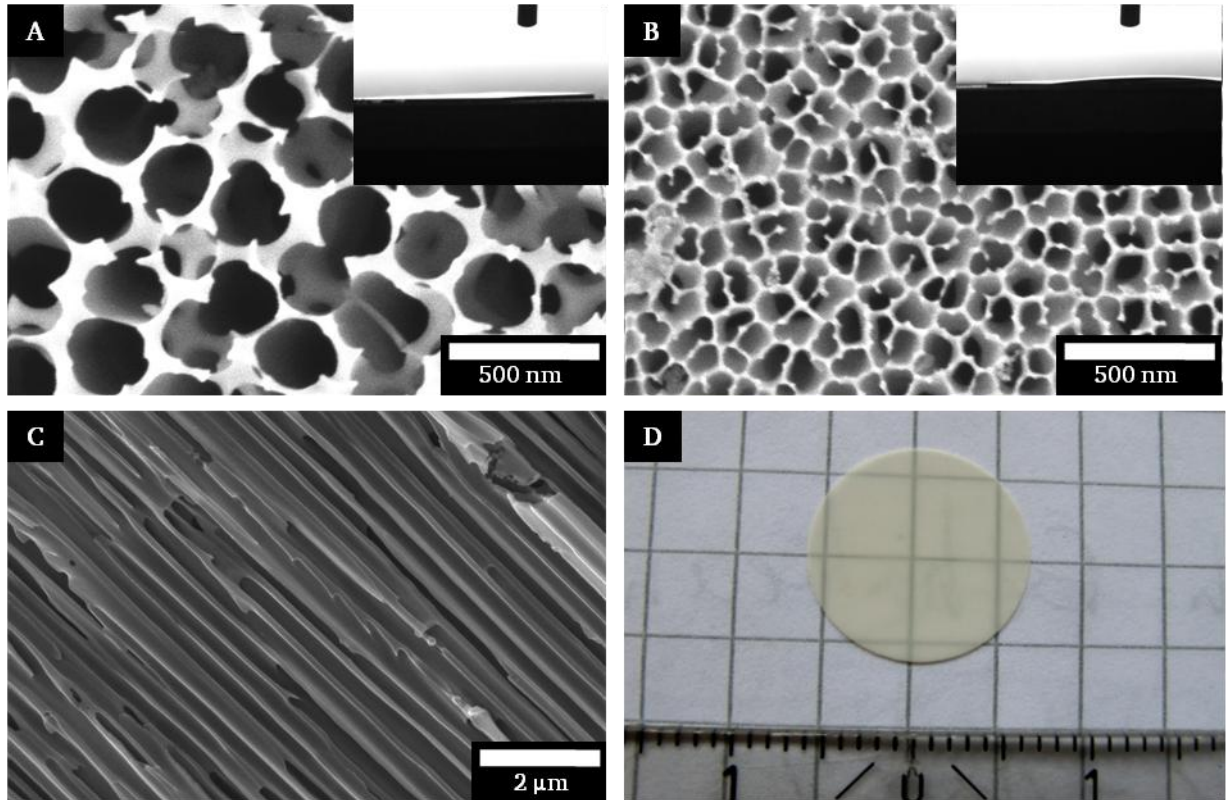


Abbildung 15: REM-Aufnahmen und Kontaktwinkel gegenüber Wasser der externen Porenoberflächen einer unmodifizierten PAOX-Membran der Firma Whatman (Anodisc 0.1  $\mu\text{m}$ ) (A und B) sowie eine REM-Aufnahme der internen Porenoberfläche (C). Lichtbild der verwendeten PAOX-Membranen (D).

Die Abbildung 15.A und B zeigen die externen Porenoberflächen auf der Vorder- und Rückseite der PAOX-Membran. Abbildung 15.C zeigt den Querschnitt der PAOX-Membran (interne Porenoberfläche). Es ist nochmal darauf hinzuweisen, dass im Folgenden eine begriffliche Unterscheidung zwischen der externen Porenoberfläche (siehe Abbildung 15.A und B) und der internen Porenoberfläche (siehe Abbildung 15.C) stattfindet (vgl. Abbildung 3, Kap. 3.1). Desweiteren zeigt sich, dass die in den REM-Aufnahmen erkennbare Kanalbreite stark von der Art des Bruches abhängt, sodass eine quantifizierbare Bestimmung der etwaigen Verringerung der Porengröße durch einen Polymerfilm mittels REM-Aufnahmen nur begrenzt möglich ist. Die Filtrationsschicht mit der angegebenen Porengröße von etwa 100 nm (siehe Abbildung 15.B) ist dabei nur wenige Mikrometer stark (siehe Abbildung 3.B, Kap. 3.1). Der überwiegende Anteil des Querschnitts besitzt eine zylindrischen Porenmorphologie mit einem Durchmesser von etwa 200 nm (siehe Abbildung 15.A und C und Abbildung 3.B, Kap. 3.1). Aufgrund des stark hydrophilen Charakters und der hohen Porosität sind für unmodifizierte PAOX-Membranen keine Messungen eines Kontaktwinkel gegenüber Wassers möglich. Hierbei ist anzumerken, dass die Membranen aus unterschiedlichen Chargen keine strukturellen



Unterschiede aufweisen. Charakteristische IR-Schwingungsbanden von organischen Molekülen auf den bzw. innerhalb der PAOX-Membranen können im Wellenzahlenbereich zwischen  $3500$  und  $1200\text{ cm}^{-1}$  gut bestimmt werden. In Abbildung 16 sind IR-Spektren von unmodifizierten, kommerziell erhältlichen PAOX-Membranen aus verschiedenen Chargen dargestellt.

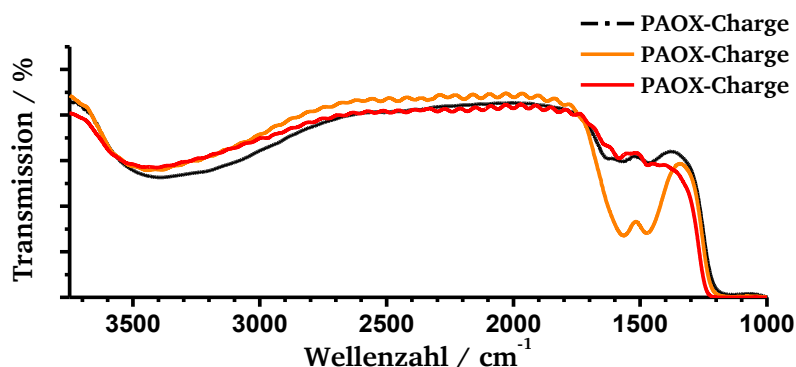


Abbildung 16: IR-Spektrum von nativen PAOX-Membranen aus unterschiedlichen Herstellchargen der Firma Whatman.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die PAOX-Membranen sich innerhalb verschiedener Chargen spektroskopisch unterscheiden. Generell absorbieren PAOX-Membranen die eintreffende IR-Strahlung unterhalb von  $1200\text{ cm}^{-1}$  vollständig. Die Schwingungsbande der OH-Deformationsschwingung des Böhmits  $\{\text{AlO}(\text{OH})\}$  liegt bei einer Wellenzahl von  $1157\text{ cm}^{-1}$  und ist hauptverantwortlich für die starke Absorption in diesem Wellenzahlenbereich.<sup>[215]</sup> Weitere Al-O-Schwingungsbanden liegen im Wellenzahlenbereich unterhalb von  $1000\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[216]</sup> Desweiteren sind Schwingungsbanden aufgrund des hohen Elektrolytgehaltes der PAOX-Membran zu berücksichtigen. Großporige PAOX-Membranen, wie sie hier verwendet wurden, werden mit Hilfe von Phosphorsäure hergestellt und lagern je nach Herstellung einen hohen Anteil des Elektrolyten ein (siehe Abbildung 3, Kap. 3.1). Die P-O-Valenzschwingungen von Phosphaten liegen im Wellenzahlenbereich zwischen  $1100$  bis  $1000\text{ cm}^{-1}$  und sind somit in den vorliegenden IR-Untersuchungen nicht detektierbar.<sup>[217]</sup> Die breite Schwingungsbande zwischen  $3500$  und  $3300\text{ cm}^{-1}$  wird sowohl durch die OH-Valenzschwingungen des Böhmits als auch durch adsorbiertes Wasser verursacht.<sup>[218]</sup> Die beiden Schwingungsbanden bei etwa  $1650$  und  $1400\text{ cm}^{-1}$  sind auf adsorbierte bzw. interkalierte Carbonatspezies zurückzuführen, welche durch Adsorption von Wasser und Kohlenstoffdioxid gebildet werden.<sup>[219,220]</sup> Diese Schwingungsbanden der PAOX-Membranen aus unterschiedlichen Chargen unterscheiden sich zum Teil von ihrer Intensität und sind wahrscheinlich auf einen modifizierten Herstellungsprozess oder auf unterschiedliche Lagerbedingungen zurückzuführen.

Für die Untersuchung der Teilchenstromdichte der Oleationen durch eine PAOX-Membran werden die Konzentration der Oleationen in beiden Elektrodialysekammern (siehe Abbildung 17, linke Diagramm, schwarze Kurven), der Druck in der Donorkammer (siehe Abbildung 17, linke Diagramm, grüne Kurve), der gemessene Gesamtionenstrom (siehe Abbildung 17, rechte Diagramm, schwarze Kurve) und die Leitfähigkeit der Akzeptorkammerlösung (siehe Abbildung 17, rechte Diagramm, orangefarbene Kurve) gegen die Zeit aufgetragen. Abbildung 17 zeigt die gemessenen Parameter einer elektrodialytischen Messung einer unmodifizierten

PAOX-Membran. Dabei befindet sich zunächst in beiden Elektrodialyskammern eine 150 mM Argininlösung. Nach 70 Minuten wird die Donorkammerlösung durch eine 150 mM Arg-/ 10 mM Ölsäurelösung ersetzt. Die angelegte Spannung zwischen den Elektroden beträgt während der gesamten Messung 20 Volt.

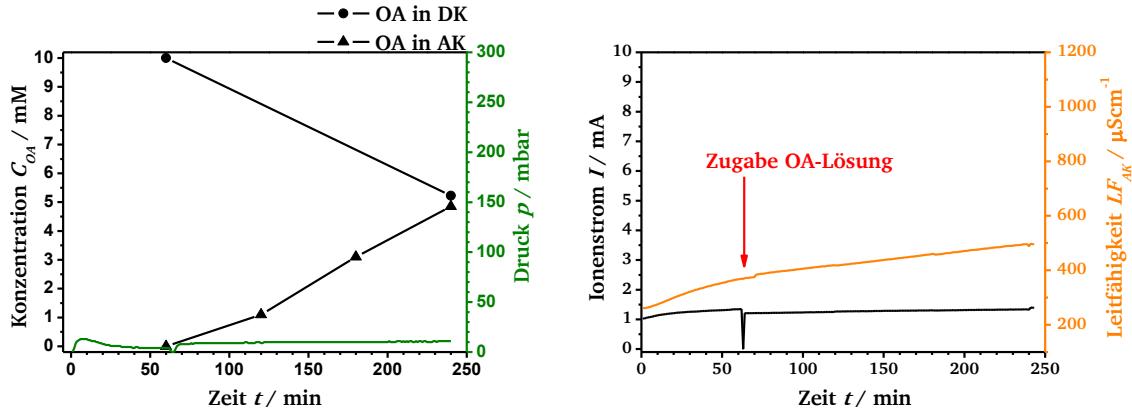


Abbildung 17: Elektrodialytische Messung einer unmodifizierten PAOX-Membran. Auftragung der Oleationenkonzentration und des Druckes in der DK gegen die Messzeit (links). Auftragung des Ionenstroms sowie der Leitfähigkeit der Akzeptorkammerlösung gegen die Messzeit (rechts). Mit 150 mM Argininlösung als AK-Lösung und 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäurelösung als DK-Lösung sowie einer angelegten Spannung von 20 Volt.

Die Messung veranschaulicht, dass der Transport von Oleationen aus der Donorkammer in die Akzeptorkammer ohne Weiteres möglich ist. Dabei steigt die Oleationenkonzentration in der Akzeptorkammer innerhalb von 170 Minuten nach Austausch der Donorkammerlösung auf etwa 4,9 mM an. Dies entspricht bei einem Akzeptorkammervolumen von 26 mL einer transportierten Stoffmenge von 128  $\mu\text{mol}$ . In den 120 Minuten nach Austausch der Donorkammerlösung verläuft der Anstieg der Oleationenkonzentration in der Akzeptorkammer nahezu linear, weshalb in diesem Zeitraum eine konstante Teilchenstromdichte vorhanden ist. Damit ergibt sich für dieses Zeitintervall eine Teilchenstromdichte der Oleationen  $J_{OA}$  von  $103 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ . Der anfängliche Anstieg der Leitfähigkeit in der Akzeptorkammerlösung ist auf herausgelöste Ionen aus der bipolaren Membran zurückzuführen. Der leichte Anstieg der Leitfähigkeit in der Akzeptorkammer während des weiteren Verlaufs der Messung ist hingegen auf die zunehmende Oleationenkonzentration zurückzuführen (siehe Abbildung 14, Kap. 4.1). Der Ionenstrom bleibt während der Messung innerhalb des dargestellten Messbereichs nahezu konstant. Zu Beginn der Messung wird ein sofortiger Druckanstieg innerhalb der Donorkammer auf 12 mbar beobachtet, welcher nach etwa 20 Minuten wieder auf 6 mbar absinkt. Dies ist auf den amphoteren Charakter des Aluminiumoxids (siehe Kap. 3.1) und der hohen elektrophoretischen Mobilität der Argininiumionen zurückzuführen (siehe Kap. 3.7). Je nach pH-Wert ändert sich der Deprotonierungsgrad des Aluminiumoxids und damit die negative Oberflächenladungsdichte, sodass bei niedrigeren pH-Werten von einem geringeren EOF auszugehen ist. Die Ursache hierfür ist der niedrigere pH-Wert der Donorkammer sowie der im Folgenden beschriebenen Transportprozess (siehe Abbildung 18). Nach dem Austausch der Donorkammerlösung, welcher mit einem Druckausgleich verbunden ist, steigt der Druck in kürzester Zeit auf 10 mbar. Der gemessene Druck erhöht sich dabei im Verlauf der Messung nicht weiter. Es ist davon auszugehen, dass das Zetapotential der PAOX-Membran und damit



auch der EOF (siehe Gleichung 18, Kap. 3.7) durch den leicht erniedrigten pH-Wert der Arginin-Ölsäurelösung (siehe Abbildung 14, Kap. 4.1) verringert wird. Bei einem konstanten Druck wäre davon auszugehen, dass der EOF vollständig zum Erliegen kommt (siehe Gleichung 23, Kap. 3.7). Allerdings resultiert durch den entstehenden Überdruck in der Donorkammer ein Volumenstrom, welcher dem EOF entgegen gerichtet ist. D.h. nach Erreichen eines konstanten Druckes (Gleichgewichtsdruck) ist der Nettovolumenstrom gleich Null, allerdings finden zwei Volumenströme statt, welche entgegengesetzt gerichtet sind. Zum Einen ein oberflächennaher Volumenstrom in Richtung Kathode (EOF) und zum Anderen ein druckgetriebener Volumenstrom in Richtung der Akzeptorkammer (hier in Richtung der Anode), welcher durch den Druckanstieg in der Donorkammer verursacht wird (siehe Abbildung 18).

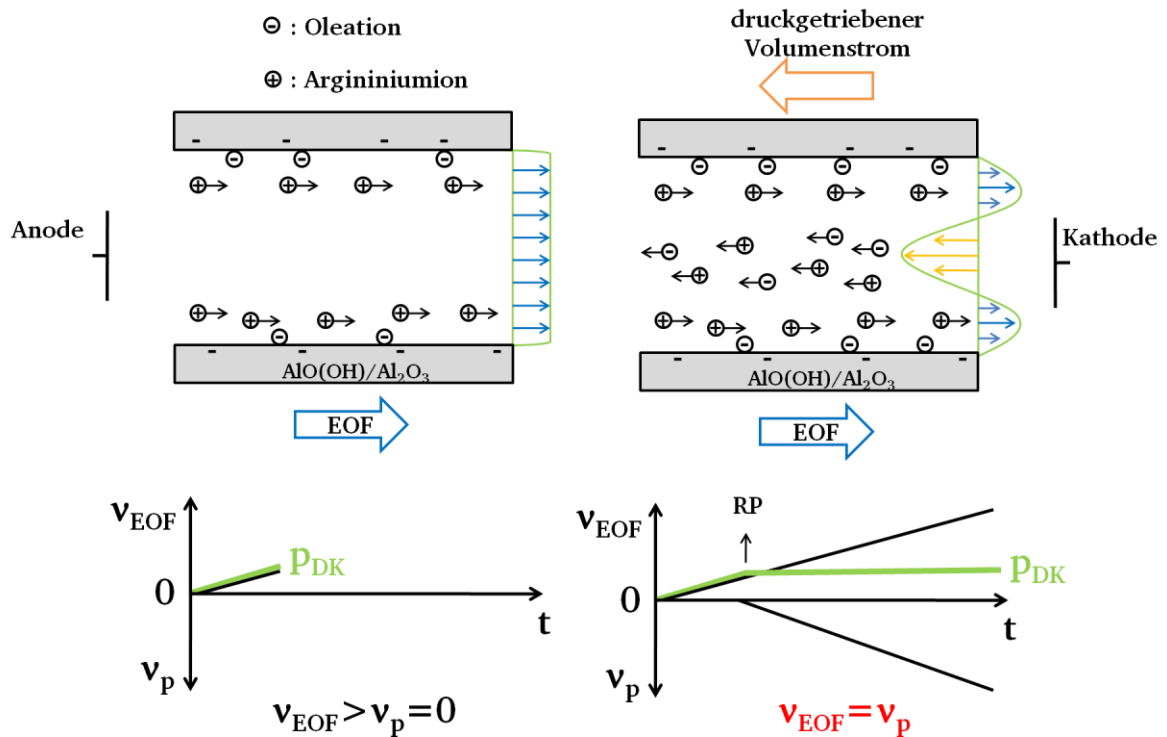


Abbildung 18: Schematische Darstellung des vermuteten Transportprozesses. Volumenstrom in Richtung Donorkammer durch einen oberflächennahen EOF (links). Gegenläufige Volumenströme (insgesamt kein Nettovolumenstrom durch die PAOX-Membran) durch zusätzlich auftretenden, druckgetriebenen Volumenstrom in Richtung Akzeptorkammer (rechts).

Dieser druckgetriebene Volumenstrom verringert eine etwaige Selektivität erheblich, sofern keine Größenselektion bzw. eine Selektion durch den Exclusion-Enrichment-Effekt (siehe Kap. 3.5 und 3.7) stattfindet. Ein druckgetriebener Rückfluss in Mikrokanälen bei gleichzeitigem EOF ist bekannt und beeinflusst den Transport verschiedener Moleküle.<sup>[205,221,222]</sup> Bezogen auf die hier durchgeführten elektrodialytischen Messungen bedeutet dies, dass zu Beginn der Messung unmittelbar ein EOF einsetzt, welcher zunächst einen Volumenstrom von der Akzeptorkammer in die Donorkammer verursacht (vgl. ersten fünf Minuten der Messung in Abbildung 17). In dieser Zeit ( $v_{EOF} > v_p$ ) findet kein oder nur ein geringer Oleationentransport in die Akzeptorkammer statt. Übersteigt der so erzeugte Druck in der Donorkammer einen bestimmten Schwellenwert, so kommt es zu dem entgegengesetzten Volumenstrom in Richtung der Akzeptorkammer. Der Druckwert, bei dem dieser Rückfluss einsetzt, wird im

Folgenden als Rückflusspunkt RP bezeichnet. Bleibt der Druck bei den entsprechenden Parametern konstant, befindet sich der Transportprozess in einem dynamischen Gleichgewicht ( $v_{\text{EOF}} = v_p$ ). Anhand der stark vereinfachten Annahme aus Gleichung 26 (siehe Kapitel 3.7) können anhand des Druckunterschiedes auf beiden Seiten der Membran Rückschlüsse auf das Zetapotential der porösen Aluminiumoxidmembranen gezogen werden.

Der Einfluss auf eine etwaige Selektivität in Bezug auf Oleationen und Albumin wird in der folgenden Messung deutlich. Hierbei beinhaltet die Donorkammerlösung zusätzlich Albumin. Die Konzentration des Albumins beträgt  $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ . Die angelegte Spannung beträgt im Falle der folgenden Messung während der Messung 40 Volt (siehe Abbildung 19). Eine entsprechende Vergleichsmessung bei 20 Volt wird im weiteren Verlaufs dieses Unterkapitels (siehe Abbildung 21) untersucht.

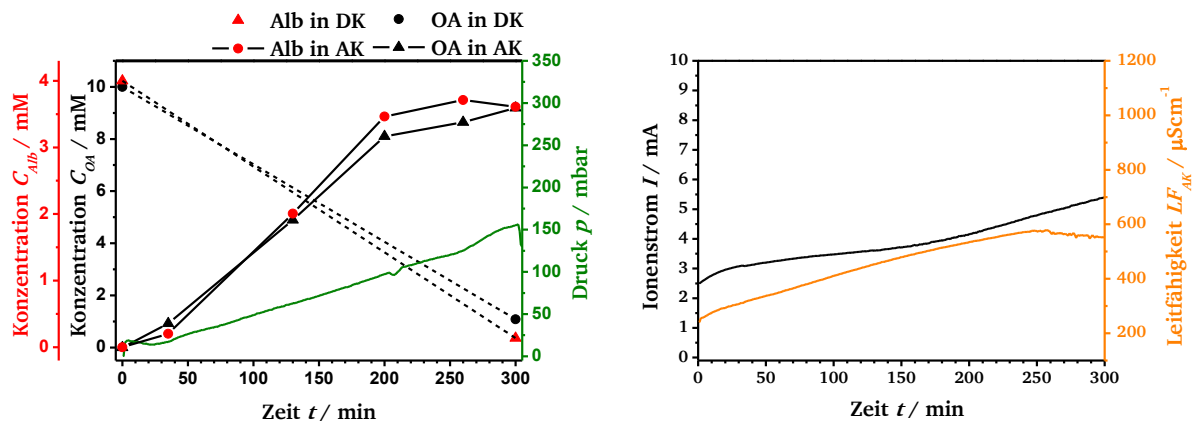


Abbildung 19: Elektrodialytische Messung einer unmodifizierten PAOX-Membran. Auftragung der Oleationen- und der Albuminkonzentration sowie des Druckes in der DK gegen die Messzeit (links). Auftragung des Ionenstroms sowie der Leitfähigkeit der Akzeptorkammerlösung gegen die Messzeit (rechts). Mit 150 mM Argininlösung als AK-Lösung und 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäure-/  $4 \text{ gL}^{-1}$  Albuminlösung als DK-Lösung sowie einer angelegten Spannung von 40 Volt.

Der Anstieg der Oleationenkonzentration in die Akzeptorkammer verläuft innerhalb der ersten 200 Minuten annähernd linear und flacht im weiteren Verlauf der Messung ab. Die Teilchenstromdichte des Oleats durch die PAOX-Membran beträgt im Zeitintervall zwischen der 35. und der 200. Minute  $166 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Dabei ist die Teilchenstromdichte der Oleationen im Vergleich zur Messung aus Abbildung 17 bei verdoppelter Spannung (40 statt 20 Volt) um 61 % erhöht. Allerdings wird in diesem Zeitintervall ein konstanter Anstieg des Druckes in der Donorkammer beobachtet. Der stärkere EOF ist in erster Linie auf die höhere Spannung zurückzuführen (siehe Gleichung 18, Kapitel 3.7). Das negative Zetapotential ist auf den amphoteren Charakter des Aluminiumoxids zurückzuführen (siehe Kap. 3.1). Dies wird in den letzten 40 Minuten der Messung deutlich. Aufgrund der Verarmung an Oleationen in der Donorkammer kommt es zunehmend zu einer Erhöhung des pH-Wertes (siehe Abbildung 14, Kap. 4.1). Diese führt zu einer stärkeren Deprotonierung der Hydroxylgruppen an der Oberfläche der PAOX-Membran und somit zu einem stärkeren EOF. Desweiteren muss eine Adsorption von Oleationen und des Albumins berücksichtigt werden. Beides hätte in diesem pH-Bereich eine zusätzliche Erhöhung des negativen Zetapotentials der PAOX-Membran zur Folge (siehe Gleichung 18, Kap. 3.7). Der daraus resultierende Volumenstrom ist bei 40 Volt etwas stärker als der entgegen gerichtete druckgetriebene Volumenstrom, so dass ein Nettovolumenstrom in Richtung Donorkammer fließt und der Druck in der

---

Donorkammer konstant zunimmt. Der Anstieg der Leitfähigkeit der Akzeptorkammer ist zum einen auf die Konzentrationserhöhung des Argininiumoleats (siehe Reaktionsschema 8, Kap. 4.1) und zum anderen auf weitere aus der Donorkammer migrierende Anionen (Elektrolytsalze aus Albumin-Stammlösung) zurückzuführen. Der im Vergleich zur vorherigen Messung insgesamt mehr als doppelt so hohe Ionenstrom beruht neben der Verdopplung der angelegten Spannung auch auf der erhöhten Leitfähigkeit der Donorkammer. Der elektrische Gesamtionenstrom steigt nach etwa 200 Minuten stärker an. Diese Beobachtung steht offensichtlich mit einer Verarmung an Oleationen bzw. des Albumins in der Donorkammer sowie dem daraus resultierenden stärkeren EOF in Verbindung. Demnach wird der Ionenstrom durch einen stärkeren EOF zusätzlich erhöht. Durch die Verarmung an Oleationen steigt die Hydroxidionenkonzentration bzw. der pH-Wert in der Donorkammerlösung (siehe Abbildung 14, Kap. 4.1). Die zunehmende Menge an elektrophoretisch mobileren Hydroxidionen erhöht somit die Leitfähigkeit der Donorkammerlösung und damit den Gesamtionenstrom. Der Verlauf der Albuminkonzentration in der Akzeptorkammer entspricht in etwa dem Verlauf der Oleationenkonzentration. Diese Beobachtung ist auf den oben beschriebenen Transportprozess nach Erreichen des Rückflussspunktes zurückzuführen (siehe Abbildung 18). Generell wäre aufgrund der unterschiedlichen Nettoladungen und den unterschiedlichen hydrodynamischen Radien des Analyten (Oleation) der Diskriminanten (Albuminmolekül) von einer entsprechend verminderten oder erhöhten Migrationsgeschwindigkeit innerhalb der Poren auszugehen (siehe Gleichung 9 und 10, Kap. 3.5).

Die ermittelte Selektivität einer unmodifizierten PAOX-Membran bezüglich Oleationen und Albumin ist nach Formel 11 (siehe Kap. 3.5) mit einem Wert von -0.2 in den ersten 200 Minuten der Messung negativ. Theoretisch bedeutet dies, dass im Falle von gleichen Anfangskonzentrationen die Teilchenstromdichte des Oleats kleiner ist als die Teilchenstromdichte des Albumins. Oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration (engl.: critical micelle concentration, CMC) bildet das tensidische Oleat Assoziationskolloide (Mizellen). Das Oleat liegt hierbei nicht als solvatisiertes Anion vor, sondern bildet Mizellen mit einer Größe zwischen 2 und 14 nm.<sup>[223,224]</sup> Dabei werden die kleineren Mizellen durch eine Anbindung von Arginin bzw. Argininiumionen zusätzlich stabilisiert.<sup>[223]</sup> Der hydrodynamische Radius (siehe Formel 10, Kap. 3.5) der Oletmizellen in einer 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäure-Stammlösung (S) wird anhand dynamischer Lichtstreuung zu 2 nm bestimmt (siehe Abbildung 20 und Anhang I). Um den Einfluss des pH-Wertes auf den hydrodynamischen Radius der Oletmizellen zu bestimmen, wird der pH-Wert der Arg/OA-Stammlösung (50 mL) von 10.66 mit Hilfe einer 5 M NaOH- sowie einer 37 %ige HCl-Lösung entsprechend eingestellt (siehe Abbildung 20).

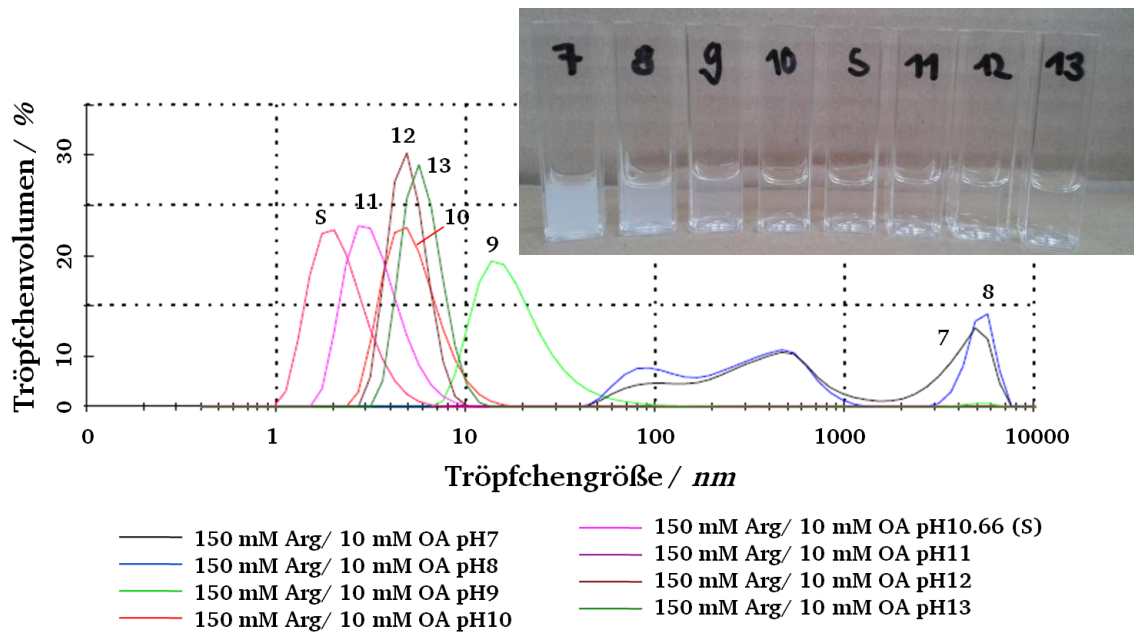


Abbildung 20: Messung der dynamischen Lichtstreuung einer 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäurelösung in Abhängigkeit des pH-Wertes. Lichtbild der vermessenen Lösungen. Mit S: Stammlösung 150 mM Arg/ 10 mM Ölsäurelösung.

Durch die Erniedrigung des pH-Wertes erfolgt eine deutliche Vergrößerung der Oleatmizellen. Zudem scheint die Zugabe von NaOH-Lösung ebenfalls zu einer Destabilisierung der Oleatmizellen zu führen. Hierbei kommt es durch eine Erhöhung des pH-Wertes ebenfalls zu einer leichten Vergrößerung der Oleatmizellen. Vermutlich nimmt die Stabilisierung der Oleatmizellen durch die Guanidinygruppe des Arginins ( $pK_s$ -Wert 12.5) mit steigenden pH-Wert ab. Eine Destabilisierung durch eine Verdünnung der Lösungen kann aufgrund der eingesetzten Volumina vernachlässigt werden. Das in der elektrodialytischen Messung verwendete globuläre Protein Albumin besitzt in einer Tris-HCl gepufferten Lösung (pH-Wert 7) einen hydrodynamischen Radius von 3.5 nm.<sup>[225]</sup> Durch die Anbindung von Kationen wird die negative Nettoladung der Oleatmizellen insgesamt verringert. Analog kann die negative Nettoladung des Albumins durch Anbindung von Anionen (z.B. Oleationen) und/oder Kationen (z.B. Argininiumionen) erhöht bzw. weiter erniedrigt werden. Unter Berücksichtigung dieser Faktoren ist es durchaus möglich, dass Albumin unter gegebenen Umständen eine höhere elektrophoretische Mobilität als das Oleat bzw. die Oleatmizellen aufweist. Die Fähigkeit einer unmodifizierten PAOX-Membran, Albumin mit einem hydrodynamischen Radius von 3.5 nm zurückzuhalten, sinkt ab einer Porengröße von 20 nm drastisch.<sup>[2,225,226]</sup> Daher ist eine Retention durch sterische Effekte bei den verwendeten PAOX-Membranen mit einer nominellen Porengröße von 100 nm vernachlässigbar. Eine Änderung der Tertiärstruktur des Albumins aufgrund des hohen pH-Wertes wird hierbei ebenfalls nicht berücksichtigt.<sup>[227]</sup> Eine quantitative Beurteilung der Selektivität ist aufgrund des hohen Fehlers nicht möglich, weshalb diese im Folgenden nur als vorhanden oder nicht vorhanden diskutiert wird.

Die in Abbildung 21 gezeigte Messung entspricht der Folgemessung aus Abbildung 17. Die verwendete PAOX-Membran wird zuvor mit einer 150 mM Argininlösung gereinigt. In dieser Messung wird der Einfluss der angelegten Spannung bezüglich des Oleationen- bzw.

Albumintransports untersucht. Die elektrodialytische Messung ist in zwei Abschnitte unterteilt. Die angelegte Spannung beträgt im ersten Abschnitt der Messung 20 Volt und im zweiten Abschnitt der Messung 40 Volt. Desweiteren wird in folgender Abbildung 21 die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse bezüglich unterschiedlicher PAOX-Membranen (vgl. Abbildung 19) untersucht, da unterschiedliche PAOX-Membranen auch marginal unterschiedliche IR-Spektren aufweisen (siehe Abbildung 16).

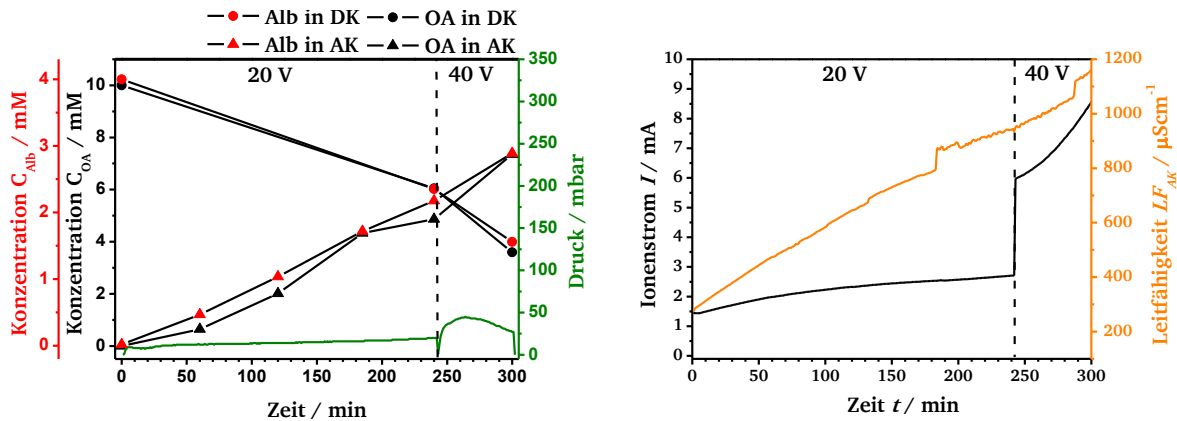


Abbildung 21: Elektrodialytische Messung einer unmodifizierten PAOX-Membran. Auftragung der Oleationen- und Albuminkonzentration sowie des Druckes in der DK gegen die Messzeit (links). Auftragung des Ionenstroms sowie der Leitfähigkeit der Akzeptorkammerlösung gegen die Messzeit (rechts). Mit 150 mM Argininlösung als AK-Lösung und 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäure-/ 4 gL<sup>-1</sup> Albuminlösung als DK-Lösung sowie einer angelegten Spannung von 20 Volt (erster Abschnitt) und 40 Volt (zweiter Abschnitt).

Die Zunahme der Oleationenkonzentration in der Akzeptorkammer verläuft in den ersten 240 Minuten (erster Abschnitt) annähernd linear. Im Falle einer angelegten Spannung von 40 Volt steigt die Konzentration etwas stärker an. Die Albuminkonzentration in der Akzeptorkammer steigt scheinbar über die gesamte Messzeit annähernd linear an, während die Abnahme der Albuminkonzentration in der Donorkammer eine geringe Spannungsabhängigkeit aufweist. Diese widersprüchliche Beobachtung ist vermutlich auf die gegebene Messungenauigkeit zurückzuführen. Die ermittelte Teilchenstromdichte der Oleationen beträgt im Zeitintervall zwischen 0 und 240 Minuten  $79 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  und ist damit um 23 % geringer als in der entsprechenden Messung ohne Albumin (vgl. Abbildung 17). Die Teilchenstromdichte bei 40 Volt (zweite Abschnitt) beträgt  $156 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  und liegt damit im Bereich der Messung aus Abbildung 19. Der Verlauf der Albuminkonzentration gleicht im Wesentlichen dem Verlauf der Oleationenkonzentration, weshalb hier von keinerlei Selektivität auszugehen ist. Dies ist auf den druckgetriebenen Volumenstrom in Richtung Akzeptorkammer zurückzuführen (siehe Abbildung 18). Der Druck steigt nach einer kurzen Konditionierungsphase in den ersten fünf Minuten im Verlaufe des ersten Abschnitts von 9 mbar auf 20 mbar an. Dies ist auf die Erhöhung des pH-Wertes der Donorkammer zurückzuführen (siehe Abbildung 14, Kap. 4.1). Eine zunehmende Belegung mit Oleationen oder Albuminmolekülen könnten allerdings auch für eine Erhöhung des negativen Zetapotentials verantwortlich sein. Wird die Spannung auf 40 Volt erhöht, steigt der Druck zunächst rasch an, worauf dieser wieder konstant abfällt. Dies ist vermutlich auf eine Porenaufweitung bzw. auf eine stellenweise Auflösung der PAOX-Membran zurückzuführen (siehe Abbildung 22.C). Der starke Anstieg der Leitfähigkeit sowie der extreme Anstieg des



Ionenstromes sind ebenfalls Indizien für diese Vermutung, wobei die Leitfähigkeitsmessung diverse sprunghafte Anstiege aufweist. Da die anderen Messparameter an diesen Zeitpunkten keine signifikante Änderungen aufweisen, ist davon auszugehen, dass die Leitfähigkeitsmessung gestört wurde. Die Beobachtung, dass die Konzentration der Oleationen bzw. des Albumins den Kurvenverläufen der Leitfähigkeit und des Ionenstroms nicht folgen, bestätigt indirekt, dass die Leitfähigkeit sowie der Ionenstrom hauptsächlich von den elektrophoretisch mobileren Ionen (Argininium, Hydroxid sowie den Elektrolytionen aus der Albumin-Stammlösung) beeinflusst werden. In Abbildung 22 sind die REM-Aufnahmen und IR-Spektren der PAOX-Membran nach den elektrodialytischen Messungen (siehe Abbildung 17 und Abbildung 21) dargestellt. Die PAOX-Membran wurde zuvor mit entsalztem Wasser behandelt.

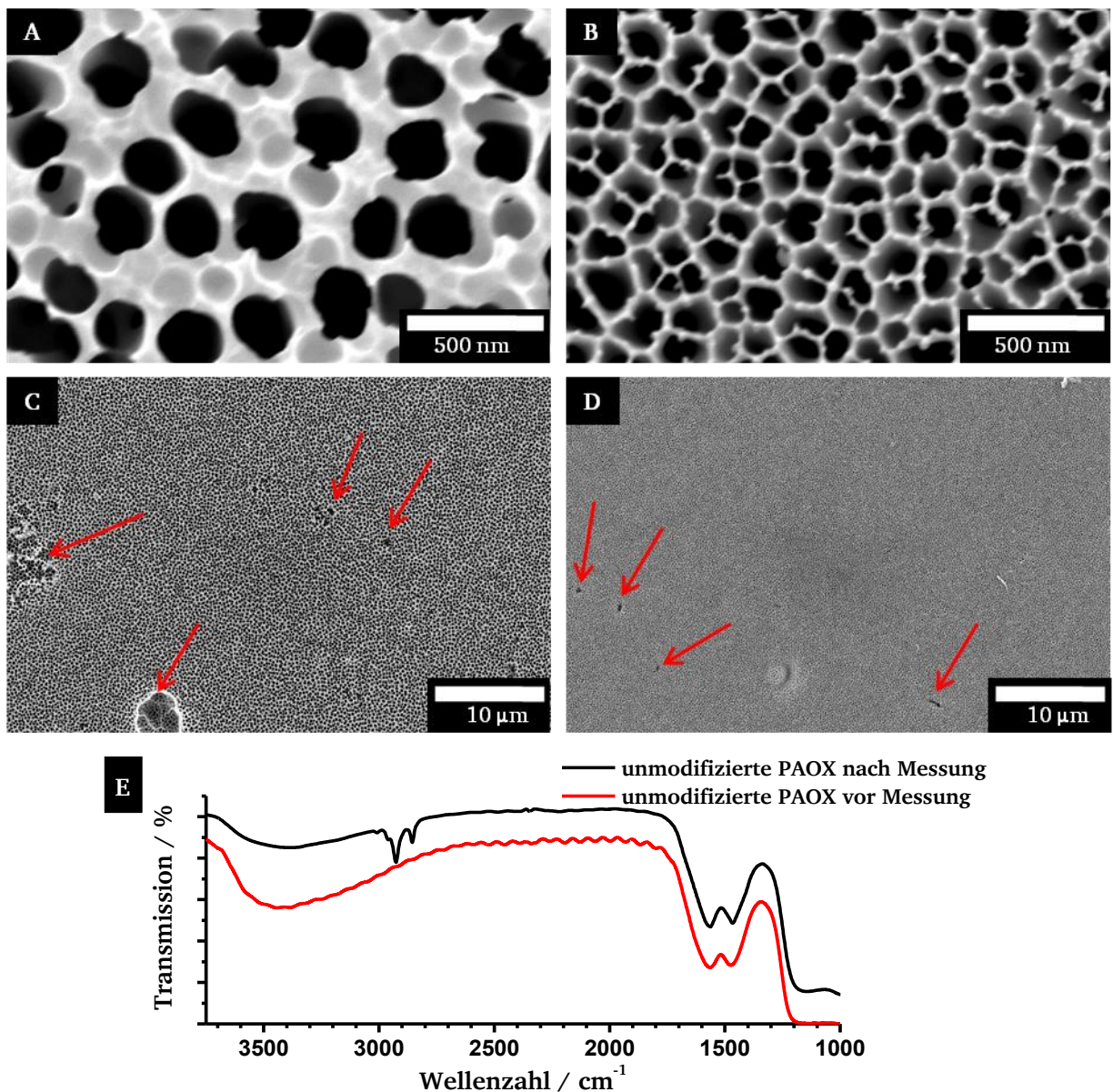


Abbildung 22: REM-Aufnahmen der externen Porenoberflächen (A-D) einer unmodifizierten PAOX-Membran nach den elektrodialytischen Messungen mit beobachteten Auflösungserscheinungen (Markierung). IR-Spektrum (Transmission) der unmodifizierten PAOX-Membran vor (rotes Spektrum) und nach (schwarzes Spektrum) (E) der elektrodialytischen Messung.

---

Die verwendete PAOX-Membran weist augenscheinlich, trotz des amphoteren Charakters, eine bemerkenswerte Stabilität gegenüber der basischen Argininlösung (siehe Kap. 3.1) auf. Punktuell zeigen die Poren in den Abbildung 22.A und B keine signifikanten Auflösungserscheinungen (vgl. Abbildung 15.A und B). Großflächig betrachtet zeigen sich jedoch gewisse Stellen an denen kraterähnliche Erscheinungen auftreten (siehe Markierungen, Abbildung 22.C und D). Es ist nicht auszuschließen, dass stellenweise stärkere Auflösungsprozesse stattgefunden haben, sodass es zu einer zusätzlichen Porenaufweitung gekommen ist. So deuten die punktuellen Auflösungserscheinungen in Abbildung 22.D auf eine allmähliche Aufweitung der kleinen Poren hin. Eine Verringerung der mechanischen Stabilität wird nach zwei elektrodialytischen Messungen subjektiv nicht festgestellt. Das unterschiedliche Verhalten der PAOX-Membranen aus den elektrodialytischen Messungen aus Abbildung 19 und Abbildung 21 verdeutlichen, dass die PAOX-Membranen aus den unterschiedlichen Chargen auch unterschiedliche chemische Stabilitäten besitzen. Der Vergleich der IR-Spektren vor und nach der Messung zeigen eine deutliche Belegung der PAOX-Membran mit Oleationen (siehe Abbildung 22.E). Trotz einer nachträglichen Behandlung mit entsalztem Wasser befinden sich noch adsorbierte Oleationen auf der Porenoberfläche. Dies verdeutlichen die CH-Valenzschwingungsbanden bei 2926 und 2856  $\text{cm}^{-1}$ . Die charakteristischen Valenzschwingungen der Carboxylatgruppe liegen in dem selben Bereich wie die Schwingungsbanden der Eigenabsorption der PAOX-Membranen (vgl. Abbildung 16).

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass unmodifizierte PAOX-Membranen nur bedingt als Referenz geeignet sind, da sich die chemische Beständigkeit offensichtlich mit der jeweiligen Charge ändert. Es ist zu vermuten, dass die verwendeten PAOX-Membranen einen variierenden Elektrolytgehalt innerhalb der äußeren Schicht (siehe Abbildung 3.A, Kap. 3.1) besitzen, welcher die chemische Stabilität der PAOX-Membranen direkt beeinflusst. Allerdings wird davon ausgegangen, dass durch eine Funktionalisierung der PAOX-Membranen die chemischen Eigenschaften des Trägermaterials bezüglich den elektrodialytischen Messungen eine zunehmend untergeordnete Rolle spielen, da die elektrodialytischen Eigenschaften hauptsächlich durch die vorgegebene Porengröße und den chemischen Eigenschaften des Polymerfilms, d.h. durch die modifizierte Oberfläche beeinflusst werden.



## 4.2.2 Polyglutaminsäure- $\gamma$ -benzylester funktionalisierte PAOX-Membranen

Die SI-ROP von BzG-NCA an der Porenoberfläche der PAOX-Membranen erfolgt in THF und wird durch das zuvor immobilisierte Aminosilan (APTMS) initiiert (siehe Reaktionsschema 2, Kap. 3.3). Dazu wird die APTMS vorfunktionalisierte PAOX-Membran in eine 10 bzw. 100 mM BzG-NCA-Lösung für 72 h bei Raumtemperatur eingelegt. In vorhergehenden NCA-Funktionalisierungen wurde zum Teil eine vollständige Verstopfung der Poren durch die Polymerfunktionalisierung beobachtet, weshalb die externe Porenoberfläche der APTMS vorfunktionalisierten PAOX-Membran vor der NCA-Funktionalisierung mit einer dünnen Eisenoxidschicht passiviert werden. Die Abscheidung eines Eisenoxidfilms erfolgt mit Hilfe von Sputterdeposition eines 2 nm starken Eisenfilms sowie einer anschließenden Oxidation an der Luft. Der Prozess der Passivierung der externen Porenoberfläche sowie die Auswirkung auf die anschließende NCA-Funktionalisierung mit einer 100 mM NCA-Lösung sind in Abbildung 23 schematisch dargestellt.

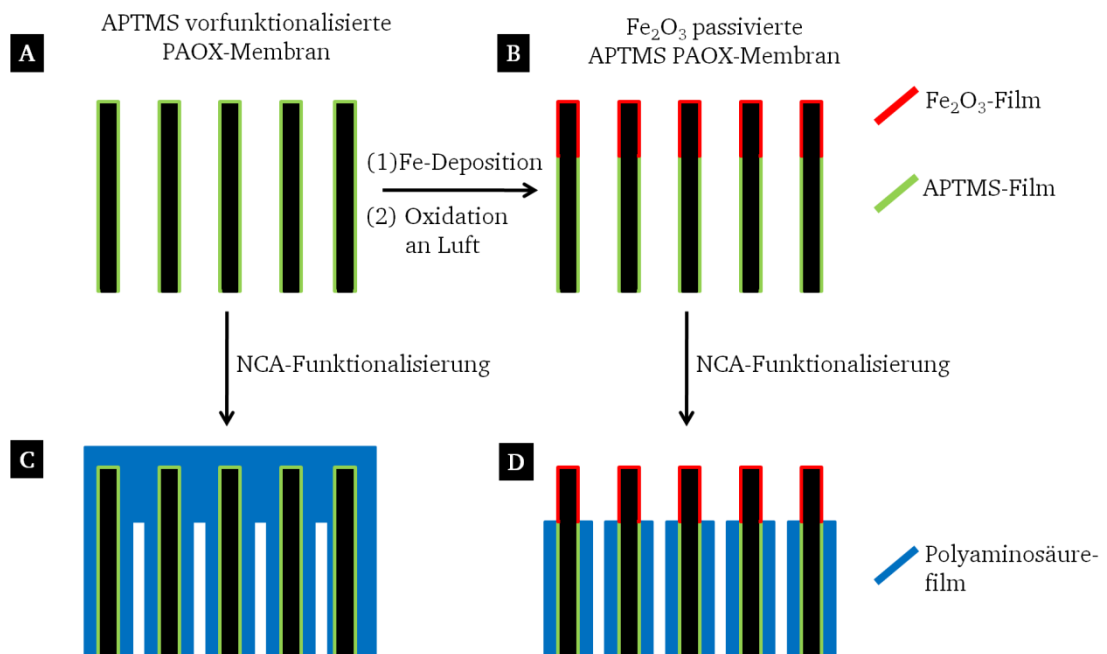


Abbildung 23: Schematische Darstellung der Passivierung der externen Porenoberfläche der APTMS vorfunktionalisierten PAOX-Membranen (A) mit einem Eisenoxidfilm (B). Ausprägung des Polymerfilms ohne (C) und mit (D) einer Passivierung der externen Porenoberfläche.

In Abbildung 24 sind die REM-Aufnahmen sowie die Kontaktwinkel gegenüber Wasser der nicht-passivierten (siehe Abbildung 24.A und B) sowie der passivierten (siehe Abbildung 24.C und D), externen Porenoberflächen der mit pBzG funktionalisierten PAOX Membranen, welche aus einer 100 mM NCA Lösung funktionalisiert wurden, dargestellt.

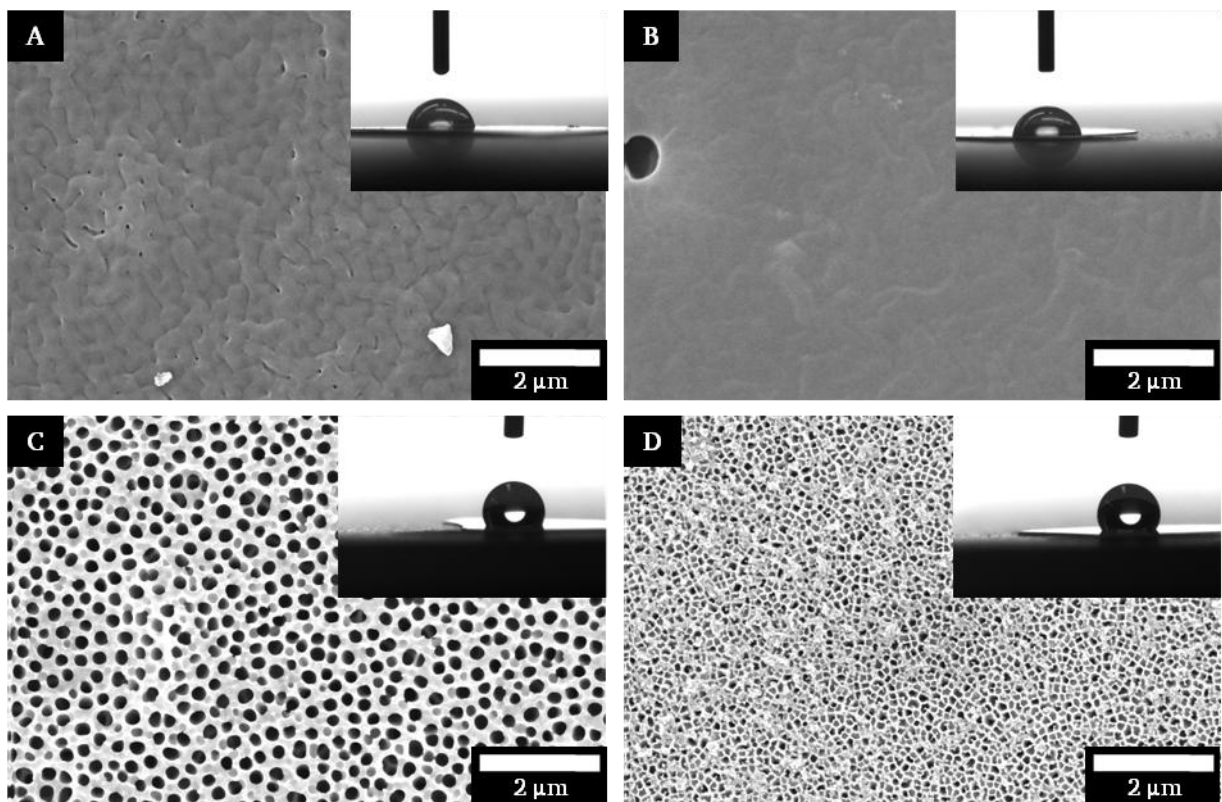


Abbildung 24: REM-Aufnahmen und Kontaktwinkel gegenüber Wasser der externen Porenoberflächen von pBzG funktionalisierten PAOX-Membranen ohne (A und B) und mit (C und D) Eisenoxid-Passivierung.

In den Abbildung 24.A und B ist deutlich zu erkennen, dass die Poren ohne eine zuvor durchgeführte Passivierung durch die Funktionalisierung an der externen Porenoberfläche fast vollständig verstopft werden. Eine Passivierung der externen Porenoberfläche zeigt einen deutlichen Einfluss (siehe Abbildung 24.C und D). Hierbei bleiben die Poren auf der externen Porenoberfläche der PAOX-Membran geöffnet. Interessanterweise sind die Kontaktwinkel der zuvor passivierten PAOX-Membranen deutlich größer als die der verstopften PAOX-Membranen. Diese Beobachtung ist ein Indiz dafür, dass trotz der Passivierung eine Funktionalisierung der Porenoberfläche der Membran mit pBzG stattgefunden hat. Die unterschiedlichen Kontaktwinkel können mit Hilfe eines Benetzungsmodel von CASSIE und BAXTER erklärt werden.<sup>[228–232]</sup> Demnach hängt der Kontaktwinkel, neben der Rauigkeit der Oberfläche, auch von der tatsächlich benetzten Fläche ab. Im Bezug auf eine Funktionalisierung mit hydrophoben Polyaminosäuren stellte sich im Rahmen dieser Arbeit heraus, dass bei gleichartiger Funktionalisierung die Größe des gemessenen Kontaktwinkels Rückschlüsse auf die externe Porenoberfläche der Membran zulässt. Demnach erhöht sich der Kontaktwinkel gegenüber Wasser im Falle von geöffneten Poren erheblich. Kontaktwinkelmessungen sind generell sehr sensitiv bezüglich einer hydrophoben Eigenschaften der Porenoberfläche, so dass auch ein sehr geringer Funktionalisierungsgrad anhand von Kontaktwinkelmessungen nachgewiesen werden kann. In Abbildung 25 sind die REM-Aufnahmen der externen Porenoberfläche, die Kontaktwinkel gegenüber Wasser sowie die REM-Aufnahmen der internen Porenoberfläche der pBzG funktionalisierten PAOX-Membran gezeigt, welche zuvor mit einem Eisenoxidfilm passiviert wurde.

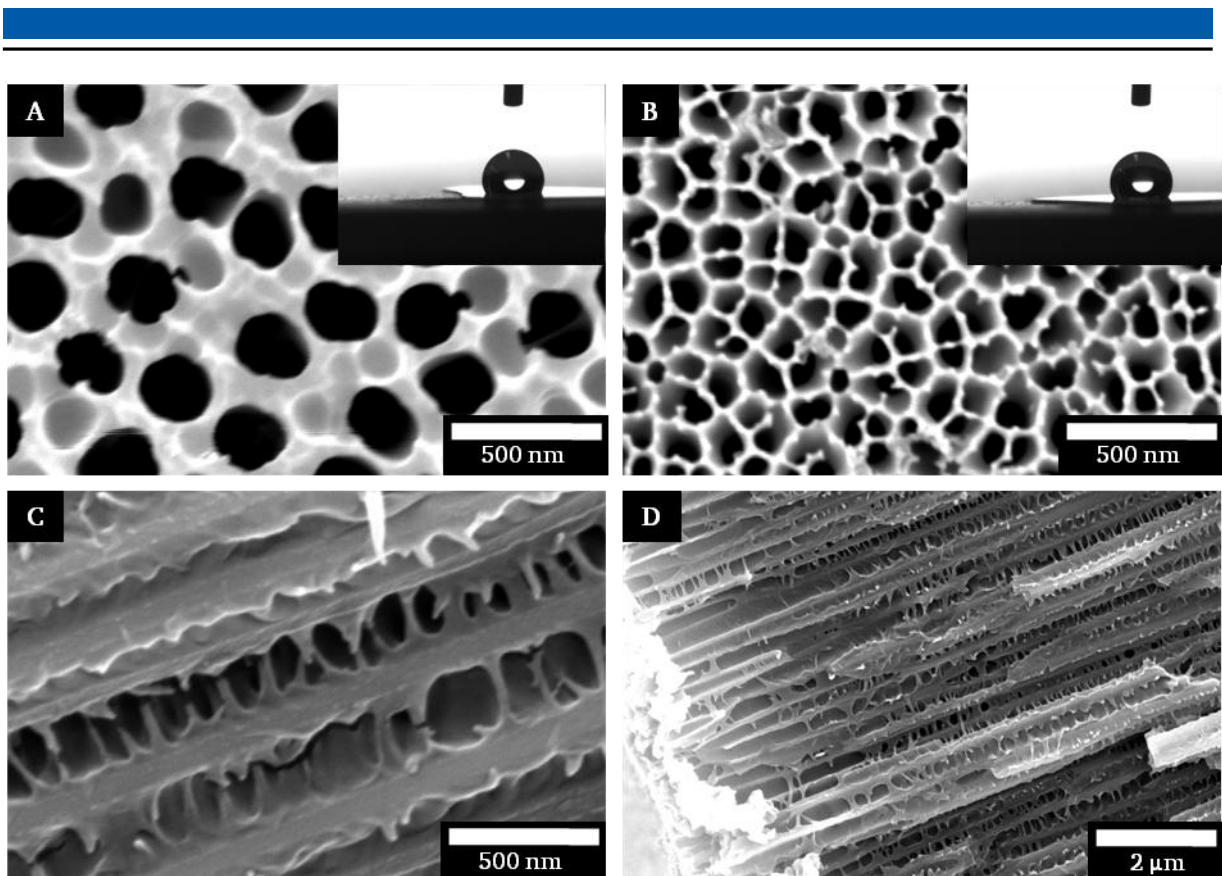


Abbildung 25: REM-Aufnahmen und Kontaktwinkel gegenüber Wasser der externen Porenoberflächen einer pBzG funktionalisierten PAOX-Membran (A und B) sowie REM-Aufnahmen der internen Porenoberfläche (C und D).

In den Abbildung 25.C und D ist eine Funktionalisierung innerhalb der Poren deutlich zu erkennen. In Abbildung 25.D ist der Übergang von passivierter Oberfläche zur nicht passivierter Oberfläche gut zu erkennen. Die Abscheidung des dünnen Eisenoxidfilms mit Hilfe von Sputterdeposition passiviert offensichtlich neben der externen Porenoberfläche auch einen bestimmten Teil der internen Porenoberfläche. Dabei werden die Poren offensichtlich bis zu einer Tiefe von etwa  $1.5 \mu\text{m}$  passiviert. Jenseits der passivierten Zonen bilden sich durch die Funktionalisierung massiv steg- bis gewellte Strukturen aus (siehe Abbildung 25.C und D). LAU *et al.* machten in ihren Untersuchungen ähnliche Beobachtungen. Allerdings beobachteten die Autoren vermehrt gewellte Strukturen (siehe Abbildung 26).<sup>[158]</sup>

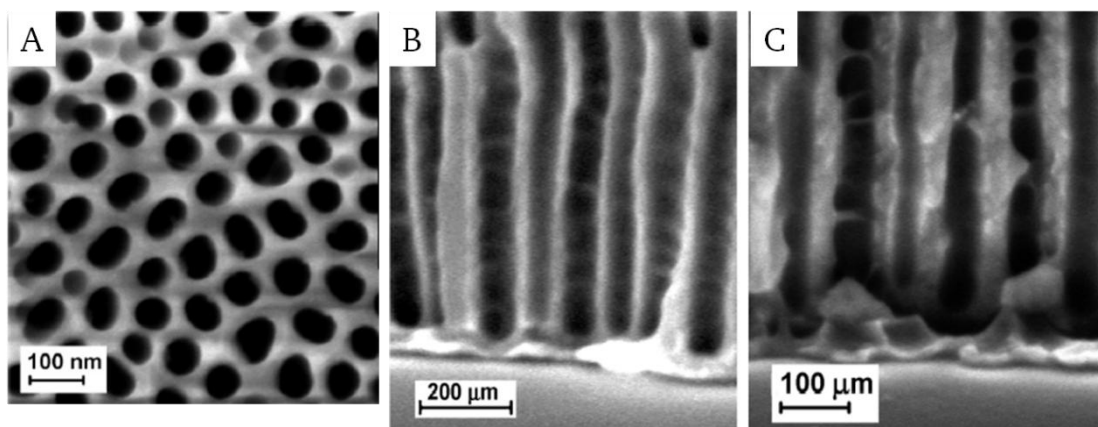


Abbildung 26: REM-Aufnahmen von pBzG funktionalisierten PAOX-Membranen von LAU *et al.* Übernommen aus [158].

---

Als Grund für die Bildung solcher Strukturen vermuten die Autoren u. a. die Formgebung des ausfallenden Polymers durch entstehende Gasblasen während des Entnetzungs Vorgangs.<sup>[158]</sup> Hierbei ist auch die Freisetzung von Kohlendioxid während der Polymerisation zu berücksichtigen (siehe Reaktionsschema 2, Kap. 3.3). Allerdings wird sich im Laufe der hier beschriebenen Untersuchungen herausstellen, dass vielmehr durch in Lösung initiierte Polymerketten ( $\alpha$ -Helices, siehe Abbildung 5, Kap. 3.3) für diese Art von beobachteten Strukturen verantwortlich sind. Die in dieser Arbeit erzeugten Strukturen von pBzG innerhalb von PAOX-Membranen weisen im Vergleich zu den Arbeiten von LAU *et al.* eine etwas strukturiere Morphologie auf (siehe Abbildung 25. C und D). Die Bildung von Filamenten bzw. Fibrillen aus pBzG durch supramolekulare Selbstassemblierung ist bekannt und ist auf die intramolekulare Wechselwirkung der entstehenden  $\alpha$ -Helices zurückzuführen.<sup>[233–236]</sup> Dabei gibt es sogenannte "side-to-side" und "end-to-end" Wechselwirkungen. Erstere beschreibt eine hydrophobe Wechselwirkungen der nach ausgerichteten Benzylgruppen entlang der pBzG  $\alpha$ -Helices. RYBNIKAR und GEIL stellten fest, dass eine höhere Löslichkeit der  $\alpha$ -Helices in bestimmten Lösungsmitteln zu dünneren Fibrillen führt.<sup>[237]</sup> Die zweite Wechselwirkung beschreibt Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Enden der  $\alpha$ -Helices und beeinflusst die Länge der Fibrillen. Die selben Autoren zeigten, dass Lösungsmittel, welche in der Lage sind, Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, die Länge der entstehenden Fibrillen verkürzt. Eine Ausfällung aus Chloroform beispielsweise führt, im Gegensatz zu einer Ausfällung aus DMF, zu wesentlich längeren Fibrillen. Für oberflächeninduzierte Polymerisationen in DCM müssen somit die "end-to-end" Wechselwirkung ebenfalls berücksichtigt werden. Durch eine Verringerung der Löslichkeit kommt es demnach zur Ausbildung von stärkeren Fibrillen bzw. zu einer stärkeren Agglomeration der  $\alpha$ -Helices. Das verwendete THF sollte zudem, aufgrund der mäßigen Löslichkeit des pBzG, die Bildung filamentartiger Strukturen begünstigen. Demnach agglomerieren die auf der Oberfläche angebundenen Polymerketten während der Entnetzung zu den beobachteten stabilen Strukturen. IR-spektroskopische Messungen an der externen Porenoberfläche der pBzG funktionalisierten PAOX-Membran in Abbildung 24 verdeutlichen den unterschiedlichen Funktionalisierungsgrad zwischen einer passivierten und einer nicht passivierten Porenoberfläche (siehe Abbildung 27). Hierbei ist darauf hinzuweisen, dass die IR-Spektren anhand von abgeschwächter Totalreflexion (ATR, engl. attenuated total reflection) und nicht anhand von Transmission aufgenommen wurden, weshalb die IR-Messungen sehr viel oberflächensensitiver sind. D.h. IR-Spektren, welche anhand der abgeschwächten Totalreflexion aufgenommen werden, liefern hauptsächlich Informationen über die externe Porenoberfläche (siehe Abbildung 3, Kap. 3.2), während IR-Spektren, welcher anhand von Transmission aufgenommen werden, Information über die gesamte Porenoberfläche liefern. In Abbildung 27 wird der Einfluss einer Passivierung der externen Porenoberfläche auf die IR-Messungen durch die Methode der abgeschwächten Totalreflexion deutlich.



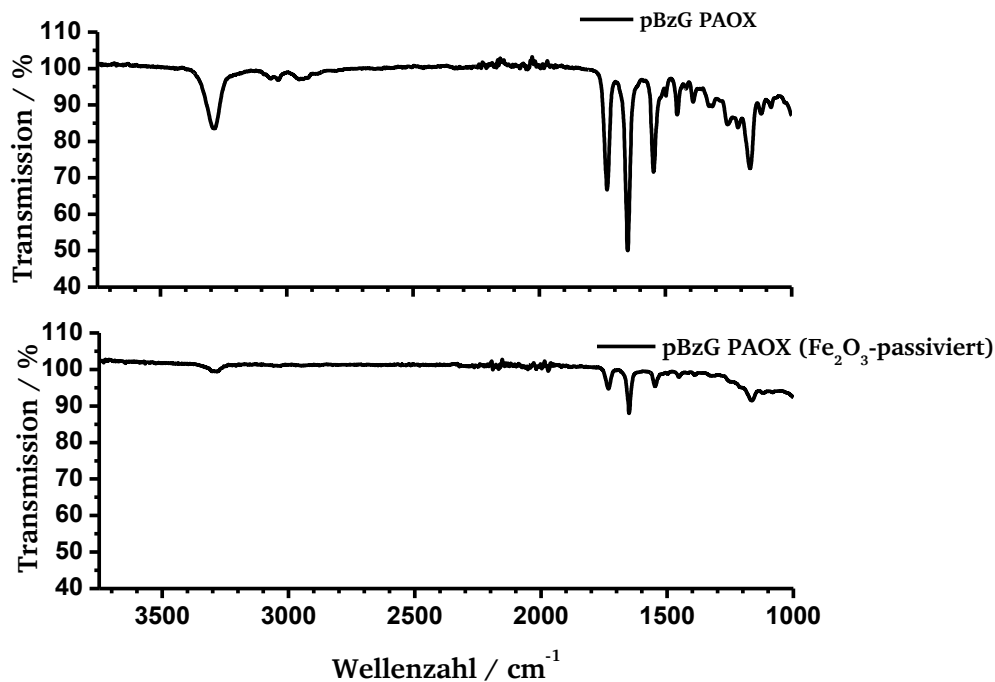


Abbildung 27: IR-Spektren (Totalreflexion) von pBzG funktionalisierten PAOX-Membranen ohne (obere Spektrum) und mit (untere Spektrum) Eisenoxid-Passivierung.

Das obere IR-Spektrum zeigt eine zuvor nicht passivierte Porenoberfläche, das untere IR-Spektrum eine passivierte Porenoberfläche einer jeweils mit pBzG funktionalisierten PAOX-Membran. Dabei sind im Falle des oberen Spektrums besonders die typischen Amidbanden der Polypeptidhauptkette sehr intensiv ausgeprägt. Die starke Schwingungsbande bei  $3292\text{ cm}^{-1}$  ist auf die N-H-Valenzschwingung zurückzuführen. Diese ist aufgrund der starken Wasserstoffbrückenbindungen im festen Zustand zu tieferen Wellenzahlen verschoben. Die C=O-Valenzschwingung bei  $1653\text{ cm}^{-1}$  (Amid I) und die N-H-Spreizschwingung bei  $1549\text{ cm}^{-1}$  (Amid II) sind ebenfalls gut zu erkennen.<sup>[217]</sup> Es ist hier davon auszugehen, dass das pBzG hauptsächlich als  $\alpha$ -Helix vorliegt, da ein erhöhter Anteil an  $\beta$ -Faltblattkonformationen eine zusätzliche Schwingungsbande bei ca.  $1630\text{ cm}^{-1}$  bzw. eine deutliche Verbreiterung der Amid II Schwingungsbande zur Folge hätte.<sup>[132,158,238]</sup> Die schwächer ausgeprägten Schwingungsbanden bei  $3089$  und  $3035\text{ cm}^{-1}$  sind den aromatischen C-H-Valenzschwingungen der Benzylgruppe zuzuordnen. Die aliphatischen C-H-Valenzschwingungsbanden bzw. die C-H-Deformationsschwingungsbanden der Seitenkette des Polypeptids werden bei  $2954$  bzw.  $1455\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Die ebenfalls sehr charakteristische Carbonylschwingungsbande der Estergruppe findet sich bei einer Wellenzahl von  $1733\text{ cm}^{-1}$  wieder. Zuletzt kann die Schwingungsbande bei  $1391\text{ cm}^{-1}$  der symmetrischen C-O-C-Schwingung der Estergruppe des BzGs zugeordnet werden. Allerdings ist diese Schwingungsbande sehr schwach und könnte auch auf eine C-H-Deformationsschwingung zurückzuführen sein.<sup>[217]</sup> Anhand des aufgenommenen IR-Spektrums können die in den REM- Aufnahmen erkennbaren Strukturen eindeutig einer pBzG Funktionalisierung zugeordnet werden. Die Kontaktwinkel gegenüber Wasser und die IR-spektroskopische Untersuchung lassen den Schluß zu, dass die gesamte Membranoberfläche (externe und interne Porenoberfläche) mit einem pBzG-Film funktionalisiert ist. Dabei sind die charakteristischen Schwingungsbanden des pBzG-Films im Falle der passivierten, externen Porenoberfläche deutlich schwächer

ausgeprägt. Diese Beobachtung stimmen mit den REM-Aufnahmen aus Abbildung 24 gut überein. Offensichtlich werden durch die Abscheidung des Eisenoxidfilms die Aminogruppen auf der externen Porenoberfläche nicht vollständig passiviert, so dass vereinzelt Initiierungen stattfinden können. Die IR-Schwingungsbanden der passivierten Porenoberfläche haben eine scharfe Amidbande I bei  $1651\text{ cm}^{-1}$ , weshalb auch hier von  $\alpha$ -Helix-Strukturen ausgegangen werden kann. Vermutlich werden die wachsenden Helices nicht durch weitere benachbarte Helices stabilisiert, sondern fallen relativ rasch auf der Porenoberfläche aus, sodass der physikalische Tod der Polymerisation stattfindet. Eine deutlich erkennbare pBzG Funktionalisierung innerhalb der Poren findet trotz Passivierung der externen Porenoberfläche statt (siehe Abbildung 25. C und D). Eine Adsorption von in Lösung initiierten Polymerketten ist trotz einer nachträglichen Reinigung mit THF nicht auszuschließen.

Für eine Untersuchung der Teilchenstromdichte der Oleationen durch die pBzG funktionalisierte PAOX-Membran wird eine elektrodialytische Messung durchgeführt. Dabei wird zunächst in beide Dialysekammern eine 150 mM Argininlösung gefüllt, um den direkten Einfluss des oberflächenaktiven Oleations auf die elektrodialytischen Eigenschaften der funktionalisierten PAOX-Membran zu veranschaulichen. Nach 150 Minuten wird die Donorkammerlösung gegen eine 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäurelösung ausgetauscht. Die angelegte Spannung beträgt während der gesamten Messung 20 Volt (siehe Abbildung 28).

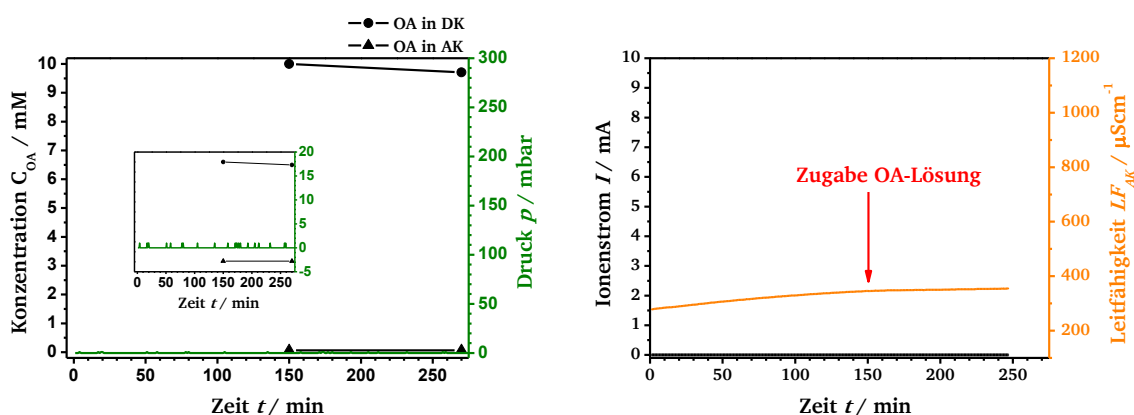


Abbildung 28: Elektrodialytische Messung einer pBzG funktionalisierten PAOX-Membran. Auftragung der Oleationenkonzentration sowie des Druckes in der DK gegen die Messzeit (links). Auftragung des Ionenstroms sowie der Leitfähigkeit der Akzeptorkammerlösung gegen die Messzeit (rechts). Mit 150 mM Argininlösung als AK-Lösung und 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäurelösung als DK-Lösung sowie einer angelegten Spannung von 20 Volt.

Der fehlende Ionenstrom weist darauf hin, dass die Porenoberfläche der funktionalisierten PAOX-Membran nicht benetzt wird, obwohl durch die chaotrope Wirkung des Arginins trotz Abwesenheit des tensidischen Oleats von einer allmählichen Benetzung auszugehen wäre.<sup>[239–241]</sup> So stören bestimmte Guanidiniumsalze die hydrophoben Wechselwirkungen zwischen Proteinen und verhindern eine Ausflockung. Dies führt unter anderem zu einer verbesserten Löslichkeit und ermöglicht eine bessere Benetzung. Nachdem die PAOX-Membran nach 150 Minuten noch nicht benetzt ist, wird die Donorkammerfüllung durch eine 150 mM Arginin-/ 10 mM Oleatlösung ersetzt. Durch die Anwesenheit des anionischen Tensids Oleat wurde eine rasche Benetzung erwartet, welche sich durch einen Anstieg des Ionenstroms bemerkbar machen sollte. Das offensichtliche Ausbleiben einer Benetzung ist ein

deutliches Indiz dafür, dass die Poren insgesamt durch die hydrophoben Polymerstrukturen verschlossen sind. Die leichte Abnahme der Oleationenkonzentration in der Donorkammer ist auf eine Adsorption auf die mit der Lösung in Kontakt stehende, hydrophobe Porenoberfläche zurückzuführen. Der leichte Anstieg der Leitfähigkeit in der Akzeptorkammer wird vermutlich durch desorbiertes Kaliumchlorid aus der bipolaren Membran verursacht. Dieser Anstieg verläuft durch den fehlenden Ionenstrom sehr viel flacher (vgl. Abbildung 14, Kap. 4.1 und Abbildung 17, Kap. 4.2.1).

Die Passivierung der externen Porenoberfläche mit Eisenoxid ist somit nicht ausreichend, um die Poren über den gesamten Querschnitt geöffnet zu halten. Deshalb wird eine pBzG Funktionalisierung aus einer niedriger konzentrierten NCA-Lösung (10 mM, zuvor 100 mM) durchgeführt, sodass die verringerte NCA-Monomerkonzentration zu einer verlangsamten Polymerisation und somit zu einem weniger stark ausgeprägten Polymerfilm (relativ zu der 100 mM NCA-Funktionalisierung) führt. Auf eine Passivierung der Porenoberfläche mit einem Eisenoxid-Film kann hierbei aufgrund der geringen Mengen an eingestzten NCA-Monomer verzichtet werden. In Abbildung 29 sind die entsprechenden REM-Aufnahmen der externen Porenoberfläche, die Kontaktwinkel gegenüber Wasser sowie die REM-Aufnahmen der internen Porenoberfläche gezeigt.

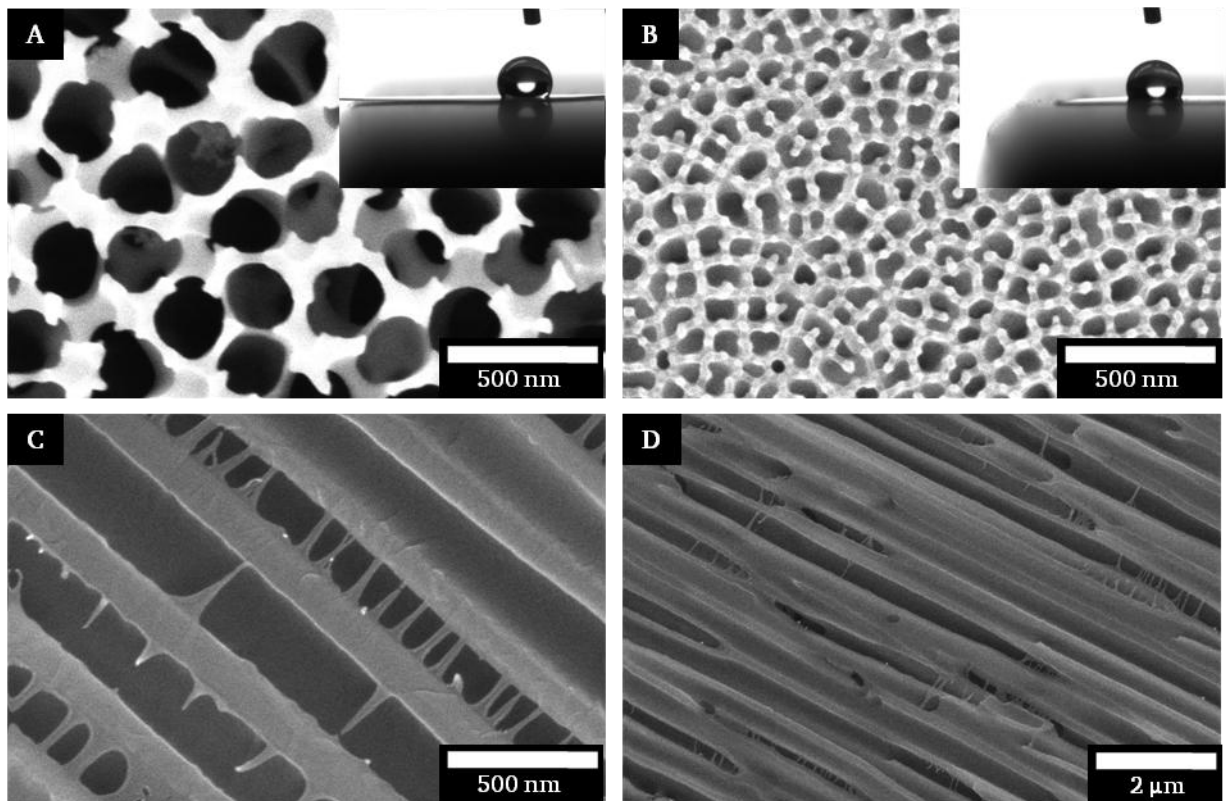


Abbildung 29: REM-Aufnahmen und Kontaktwinkel gegenüber Wasser der externen Porenoberflächen einer pBzG funktionalisierten PAOX-Membran (A und B) sowie REM-Aufnahmen der internen Porenoberfläche (C und D).

Im Vergleich mit einer unmodifizierten PAOX-Membran (vgl. Abbildung 15.A und B, Kap. 4.2.1) scheint die externe Oberfläche der größeren Poren nur geringfügig mit einem Polymerfilm beschichtet zu sein. Die funktionalisierte, externe Oberfläche der kleineren Poren zeigt hingegen eine schwache aber erkennbare Verringerung der Porengröße (siehe Abbildung



29.B). Die deutliche Erhöhung der Hydrophobizität und die daraus resultierenden hohen Kontaktwinkel gegenüber Wasser verdeutlichen, dass ein dünner Polymerfilm auf beiden Seiten der Porenoberfläche vorhanden ist. Die unterschiedlichen Kontaktwinkel gegenüber Wasser der beiden Porenoberflächen sind zusätzlich auf die strukturellen Unterschiede der jeweiligen Seite der PAOX-Membran zurückzuführen.<sup>[229–232]</sup> Die REM-Aufnahmen zeigen innerhalb der Poren vereinzelte und untereinander stark heterogene Strukturen (siehe Abbildung 29.C und D). Diese Strukturen sind deutlich schwächer ausgeprägt als die Strukturen, welche durch eine Funktionalisierung aus einer 100 mM NCA-Lösung hervorgehen (vgl. Abbildung 25.C und D). Diese weisen vielmehr eine feinere und eher filamentartige Struktur auf.

Die Beobachtung, dass viele filamentartigen Strukturen mit beiden Enden an der Oberfläche des Poreninneren verankert zu sein scheinen, deutet auf einen stabilisierenden Effekt der umgebenen Porensysteme hin. Demnach könnten sich während der Polymerisation gegenüberliegende in das Porenvolumen hineinwachsende Polymerketten ineinander verdrillen und ein Agglomerat bilden. Durch die Verankerung an den gegenüberliegenden Oberflächen wird das Agglomerat zusätzlich stabilisiert und bleibt während der Entnetzung als filamentartige Struktur bestehen. Stärkere Agglomerate bleiben offensichtlich auch als erkennbare Strukturen erhalten, auch wenn diese nicht auf zwei gegenüberliegenden Oberflächen verankert sind (siehe Abbildung 25.C und D). Feinere Agglomerate kollabieren während der Entnetzung und verbleiben als homogen erscheinender Polymerfilm auf der Oberfläche der PAOX-Membran. Das IR-Spektrum (Transmission) in Abbildung 30 zeigt die Schwingungsbanden der pBzG funktionalisierten PAOX-Membran im Wellenzahlenbereich zwischen 3750 und 1000  $\text{cm}^{-1}$  und weist alle zuvor beschriebenen charakteristischen Schwingungsbanden auf.

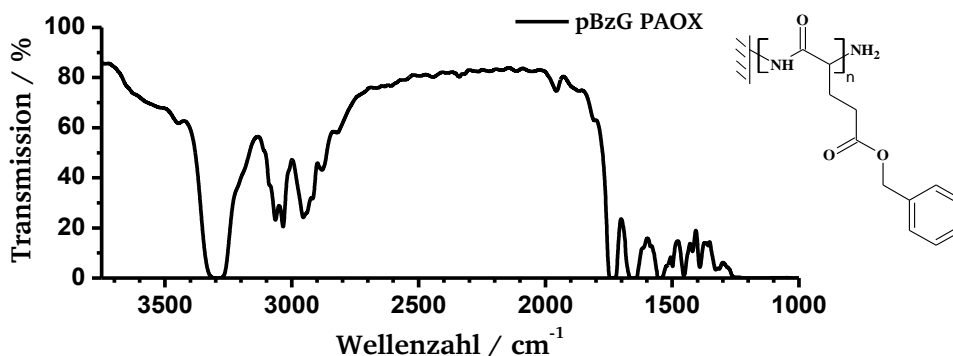


Abbildung 30: IR-Spektrum (Transmission) einer pBzG funktionalisierten PAOX-Membran.

Die verankerten Polymerketten liegen hier ebenfalls überwiegend als  $\alpha$ -Helices vor. Aufgrund des hohen Funktionalisierungsgrades kommt es in Folge einer sehr starken Absorption zu einer Sättigung des IR-Spektrums, welches in Transmission aufgenommen wurde.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass eine höhere Konzentration an NCA-Monomeren zu stärker ausgeprägten Polymerfilmen führt (vgl. Abbildung 25 und Abbildung 29). Die Stärke und die Morphologie der beobachteten Polymerfilme werden demnach stark durch die eingesetzte NCA Konzentration beeinflusst. Allerdings hängt die Stärke des Films neben der Konzentration auch von der relativen Menge an NCA Monomeren ab (bezogen auf die Menge des auf der Oberflächen immobilisierten Initiators). Werden im Falle einer

bestimmten eingesetzten Menge an NCA-Monomeren, anstelle von einer APTMS vorfunktionalisierten PAOX-Membran, mehrere PAOX-Membranen simultan funktionalisiert, so nimmt die Stärke des Polymerfilms ebenfalls ab. Desweiteren haben schon minimalste Verunreinigungen durch nicht ausreichend abgetrennte Nebenprodukte aus der Synthese der NCA-Monomere oder eine allmähliche Hydrolyse der NCA-Monomere während der Lagerung einen starken Einfluss auf die Funktionalisierung (siehe Kap. 3.3). Eine Verringerung der Porengröße durch den aufgetragenen Polymerfilm ist aufgrund der stark heterogenen Morphologie kaum zu kontrollieren.

### 4.2.3 Polyphenylalanin funktionalisierte PAOX-Membranen

Die Funktionalisierung einer PAOX-Membran mit PA-NCA wird analog zur Beschichtung mit pBzG durchgeführt (siehe Kap. 4.2.2). Die Funktionalisierung erfolgt in einer 100 mM PA-NCA Lösung für 72 h in THF. Abbildung 31 zeigt die entsprechenden REM-Aufnahmen der externen Porenoberfläche, die Kontaktwinkel gegenüber Wasser sowie die REM-Aufnahmen der internen Porenoberfläche einer pPA funktionalisierten PAOX-Membran. Die externen Porenoberflächen der PAOX-Membran werden zuvor mit einem dünnen Film aus Eisenoxid passiviert.

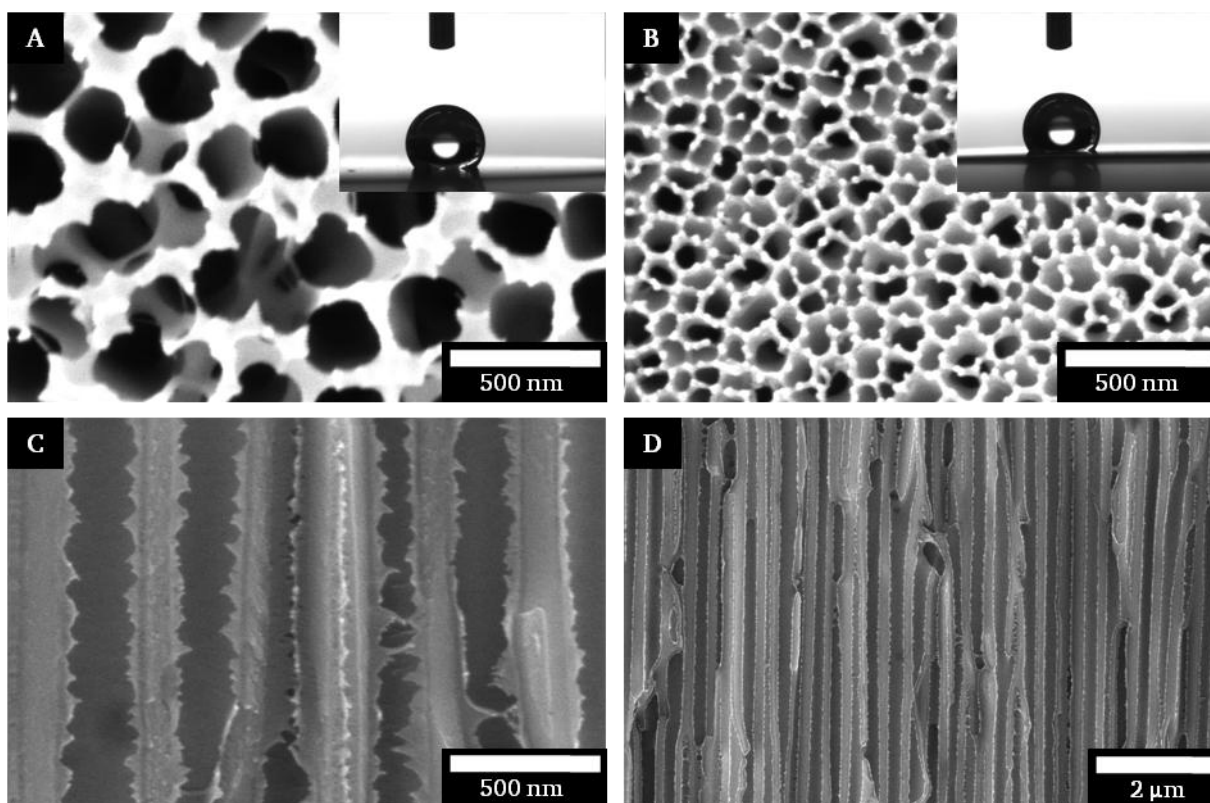


Abbildung 31: REM-Aufnahmen und Kontaktwinkel gegenüber Wasser der externen Porenoberflächen einer pPA funktionalisierten PAOX-Membran (A und B) sowie REM-Aufnahmen der internen Porenoberfläche (C und D).

Durch die Passivierung der Porenoberflächen bleiben sowohl die größeren Poren (siehe Abbildung 31.A) wie auch die kleineren Poren (siehe Abbildung 31.B) im Vergleich zu einer

unmodifizierten PAOX-Membran (vgl. Abbildung 15, Kap. 4.2.1) in Bezug auf die Topographie nahezu unverändert. Allerdings weisen die Messungen der Kontaktwinkel gegenüber Wasser eine starke Hydrophobisierung der Porenoberfläche auf (siehe Abbildung 31.A und B). Daher ist davon auszugehen, dass ein nicht erkennbarer pPA-Film auf der externen Porenoberfläche vorhanden ist (vgl. pBzG-PAOX Membranen, Kap. 4.2.2). Innerhalb der Poren bildet sich dagegen ein deutlich erkennbarer Polymerfilm aus. Dieser weist keine filamentartige Strukturen, sondern vielmehr eine heterogene, in das Porenvolumen hereinragende Morphologie auf (siehe Abbildung 31.C und D). Der Befund, dass keine stegartigen oder gewellten Strukturen beobachtet werden, ist womöglich auf die geringere Löslichkeit von pPA in THF zurückzuführen. So fallen die wachsenden Polymerketten früher aus, wodurch ein weiteres, effektives Kettenwachstum erschwert wird. Dadurch wird die Stärke des pPA-Films begrenzt. Eine Verarmung an Monomeren und eine Abschirmung der wachsenden Polymerketten durch in Lösung initiierte und ausfallende Polymere bzw. Oligomere begrenzen das Kettenwachstum ebenfalls (siehe Kap. 3.3).

Eine Wiederholung des Beschichtungsexperiments einer PAOX-Membran zeigt einen Einfluss der Reinheit der eingesetzten NCA-Monomere (siehe Abbildung 32).

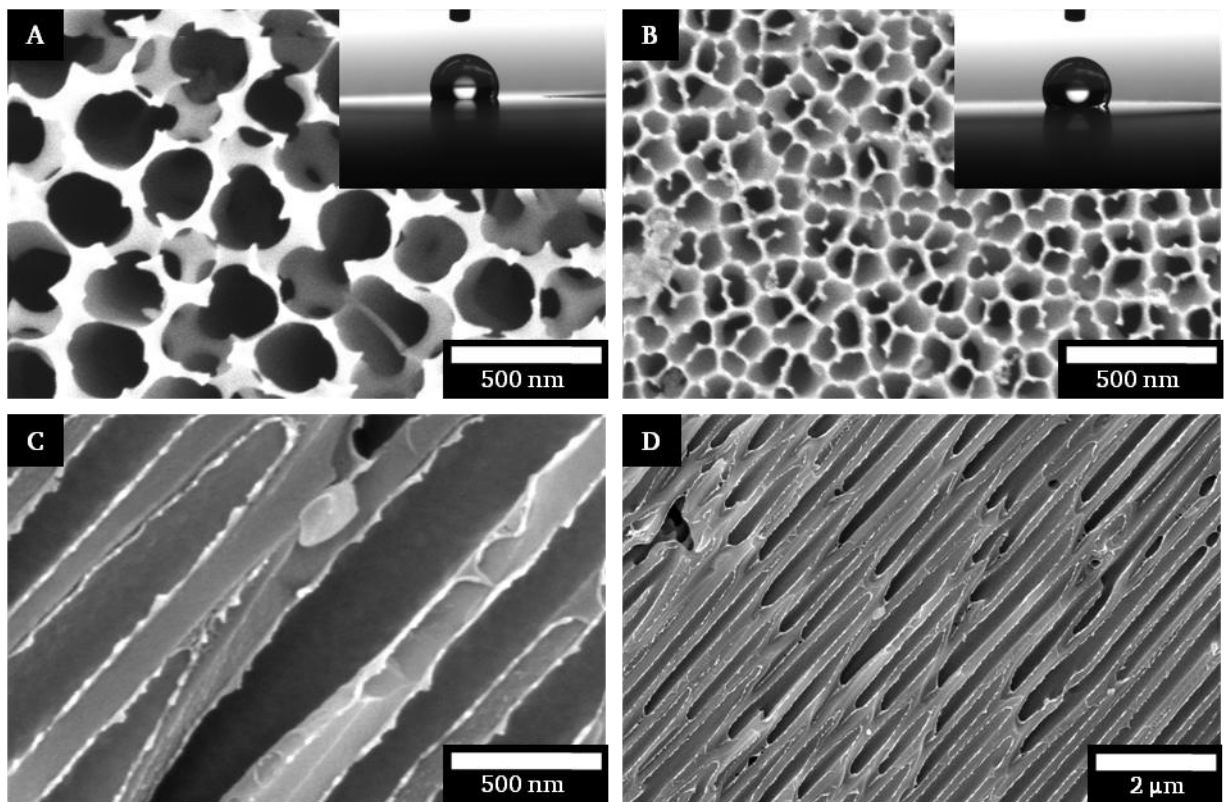


Abbildung 32: REM-Aufnahmen und Kontaktwinkel gegenüber Wasser der externen Porenoberflächen einer pPA funktionalisierten PAOX-Membran (A und B) sowie REM-Aufnahmen der internen Porenoberfläche (C und D).

Trotz analoger Beschichtungsbedingungen weist der beobachtete Polymerfilm eine etwas glattere und homogenere Morphologie als der zuvor beobachtete Polymerfilm (vgl. Abbildung 31. C und D) auf. Die Kontaktwinkel sind ebenfalls etwas vermindert. Höchstwahrscheinlich beinhaltet die verwendete NCA-Precursorlösung trotz gründlicher Aufreinigung einen höheren Anteil an hydrolysierten Monomeren (freies Phenylalanin). Dadurch kommt es

während der Funktionalisierung vermehrt zu in Lösung initiierten Polymerisationen, welche wiederum den Anteil an ausfallenden Oligomeren bzw. Polymerketten verursacht. Dadurch wird das Kettenwachstum zusätzlich erschwert. WIERINGA *et al.* demonstrierten, dass durch das Abtrennen der physisorbierten Oligomere das Kettenwachstum fortgesetzt werden kann.<sup>[142,144]</sup> Durch eine Abtrennung von schwach gebundenen Polymeren und einer erneuten Polymerisation können wesentlich stärkere Polymerfilme realisiert werden.

Die IR-spektroskopischen Untersuchungen geben Rückschlüsse auf die molekulare Struktur des Polymerfilms. Die folgenden IR-Spektren zeigen zum einen eine PAOX-Membran mit einer zuvor passivierten als auch mit einer nicht passivierten externen Porenoberfläche nach der Umsetzung mit PA-NCA in THF (siehe Abbildung 33).

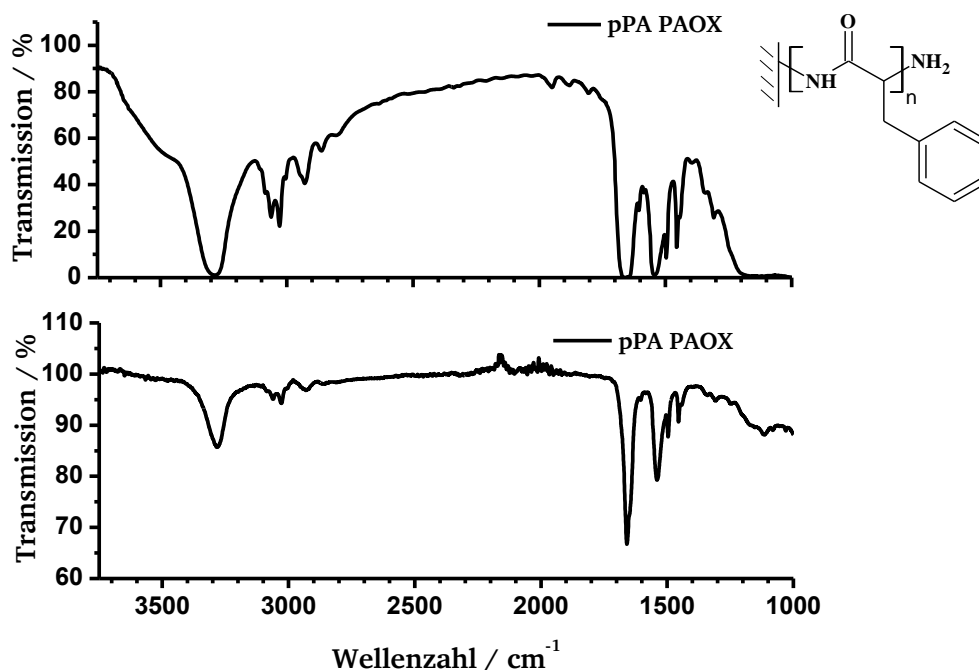


Abbildung 33: IR-Spektren von pPA funktionalisierten PAOX-Membran anhand Transmission (oberes Spektrum) und anhand Totalreflexion (unteres Spektrum).

Die charakteristischen Schwingungsbanden des Polypeptids bei 3285 (N-H VS), 1659 (C=O VS Amid I) und 1544  $\text{cm}^{-1}$  (N-H-Spreizschwingung Amid II) sind, wie im Falle einer pBzG-Funktionalisierung, sehr intensiv (vgl. Abbildung 27 und 30, Kap. 4.2.2). Hierbei ist ebenfalls von einer überwiegenden Sekundärstruktur in Form von  $\alpha$ -Helices auszugehen.<sup>[132,158,238]</sup> Die breite Schulter im Bereich zwischen 3500 und 2800  $\text{cm}^{-1}$  ist auf die O-H-Valenzschwingungen des Böhmits und auf das gebundene Wasser auf bzw. innerhalb der PAOX-Membran zurückzuführen (vgl. Abbildung 16, Kap. 4.2.1). Die entsprechenden C-H-Schwingungsbanden sind ebenfalls im IR-Spektrum vorhanden. Die aromatischen bzw. die aliphatischen C-H-Valenzschwingungen bei Wellenzahlen von 3062, 3029 bzw. 2929  $\text{cm}^{-1}$  sowie die C-H-Deformationsschwingungen bei 1455  $\text{cm}^{-1}$  werden im Vergleich mit der pBzG funktionalisierten PAOX-Membranen bei fast identischen Wellenzahlen beobachtet. Jedoch wird im Falle der pPA funktionalisierten PAOX-Membran u. a. eine schwache aber scharfe Schwingungsbande bei 1496  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet, welcher der C=C-Valenzschwingung des Benzylrestes der Seitenkette zugeordnet werden kann. Diese Schwingungsbande ist im Falle



des pBzG weniger intensiv ausgeprägt (vgl. Abbildung 27, Kap. 4.2.2). Die charakteristische und sehr intensive Carbonylschwingungsbande der Estergruppe des pBzGs wird hierbei nicht beobachtet. Die Morphologie dieses Polymerfilms weist im Vergleich zum pBzG-Film keine filamentartigen Strukturen, sondern eine heterogene, in das Porenvolumen hereinragende Morphologie auf (siehe Abbildung 32. C und D). Weiter Faktoren, welche einen Einfluss auf die Morphologie des pPA-Films haben, werden in Kapiteln 4.2.4. und 4.2.5. untersucht. Die erhöhten Kontaktwinkel gegenüber Wasser, der Nachweis eines pPA-Films innerhalb der Poren mit Hilfe von REM-Aufnahmen sowie die IR-spektroskopischen Untersuchungen bestätigen eine erfolgreiche pPA-Funktionalisierung der PAOX-Membranen.

Die Transporteigenschaften der pPA funktionalisierten PAOX-Membran bezüglich Oleationen werden in den folgenden elektrodialytischen Messungen untersucht. Dabei handelt es sich um die in Abbildung 32 gezeigte PAOX-Membran. Zu Beginn der Messung werden beide Dialysekammern mit einer 150 mM Argininlösung gefüllt. Nach einer Stunde wird die Donorkammerlösung durch eine 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäurelösung ausgetauscht. Die angelegte Spannung beträgt während der gesamten Messung 20 Volt (siehe Abbildung 34).

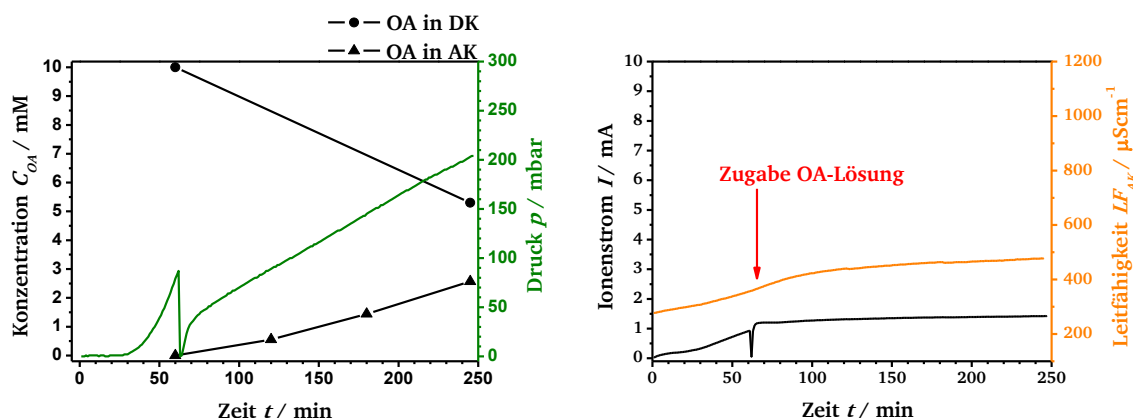


Abbildung 34: Elektrodialytische Messung einer pPA funktionalisierten PAOX-Membran. Auftragung der Oleationenkonzentration und des Druckes in der DK gegen die Messzeit (links). Auftragung des Ionenstroms sowie der Leitfähigkeit der Akzeptorkammerlösung gegen die Messzeit (rechts). Mit 150 mM Argininlösung als AK-Lösung und 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäurelösung als DK-Lösung sowie einer angelegten Spannung von 20 Volt.

Zu Beginn der Messung wird ein relativ geringer Ionenstrom beobachtet, welcher innerhalb von 60 Minuten rasch ansteigt. Dies weist auf eine allmähliche Benetzung der hydrophoben Porenoberfläche der PAOX-Membran hin (vgl. n-octylsilan funktionalisierte Membranen, Anhang II und III). Die PAOX-Membran wird durch die Argininlösung offensichtlich allmählich benetzt. Hierbei wird im Vergleich zu den Kontaktwinkel gegenüber Wasser ein kleinerer Kontaktwinkel beobachtet (siehe Abbildung 35). Dies könnte auf eine chaotrope Wirkung der Guanidinygruppe des Arginins zurückzuführen sein.<sup>[239,242]</sup> Durch eine 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäurelösung wird die Porenoberfläche hingegen zügig benetzt (siehe Abbildung 35). Für die Untersuchung der Stabilität der Kontaktwinkel wurden die Flüssigkeitstropfen unter einer Abdeckung mit Hilfe eines angefeuchteten Papierstreifens in einer Atmosphäre mit sehr hoher Luftfeuchtigkeit gehalten.

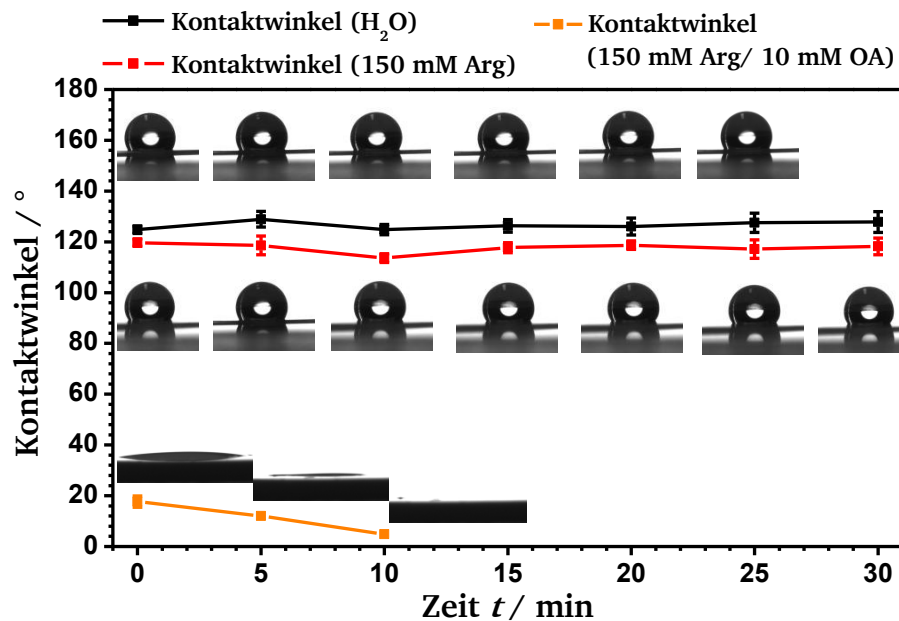


Abbildung 35: Zeitliche Änderung der Kontaktwinkel gegenüber Wasser (schwarz), einer 150 mM Argininlösung (rot) und einer 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäurelösung einer pPA funktionalisierten PAOX-Membran.

Der extreme Druckanstieg in der Donorkammer während der elektrodialytischen Messung in Abbildung 34 ist elektroosmotischer Natur und vermutlich auf einen ungleichmäßigen Benetzungsvorgang zurückzuführen (vgl. Anhang II und III). Nach einer vollständigen Benetzung wird in vergleichbaren Messungen eine Druckkurve analog zu einer unfunktionalisierten PAOX-Membran beobachtet (vgl. Abbildung 17, Kap. 4.2.1). Nach Zugabe der Ölsäurelösung beginnt der Druck in der Donorkammer anfangs bis zu einem Wert von 32 mbar rasch anzusteigen. Daraufhin setzt ein druckgetriebener Volumenstrom in Richtung der Akzeptorkammer ein (siehe Abbildung 18, Kap. 4.2.1) und verringert durch dessen Anteil den Nettovolumenstrom in Richtung Donorkammer. Im Gegensatz zu der Messung einer unmodifizierten PAOX-Membran bleibt der Druck nicht auf einem konstanten Niveau, sondern steigt im weiteren Verlauf der Messung weiter an (vgl. Abbildung 17, Kap. 4.2.1). Somit ist der Volumenstrom  $v_{EOF}$ , welcher durch den EOF verursacht wird, stärker als der druckgetriebene Volumenstrom  $v_p$ , welcher in entgegengesetzter Richtung vorhanden ist (siehe Abbildung 36).



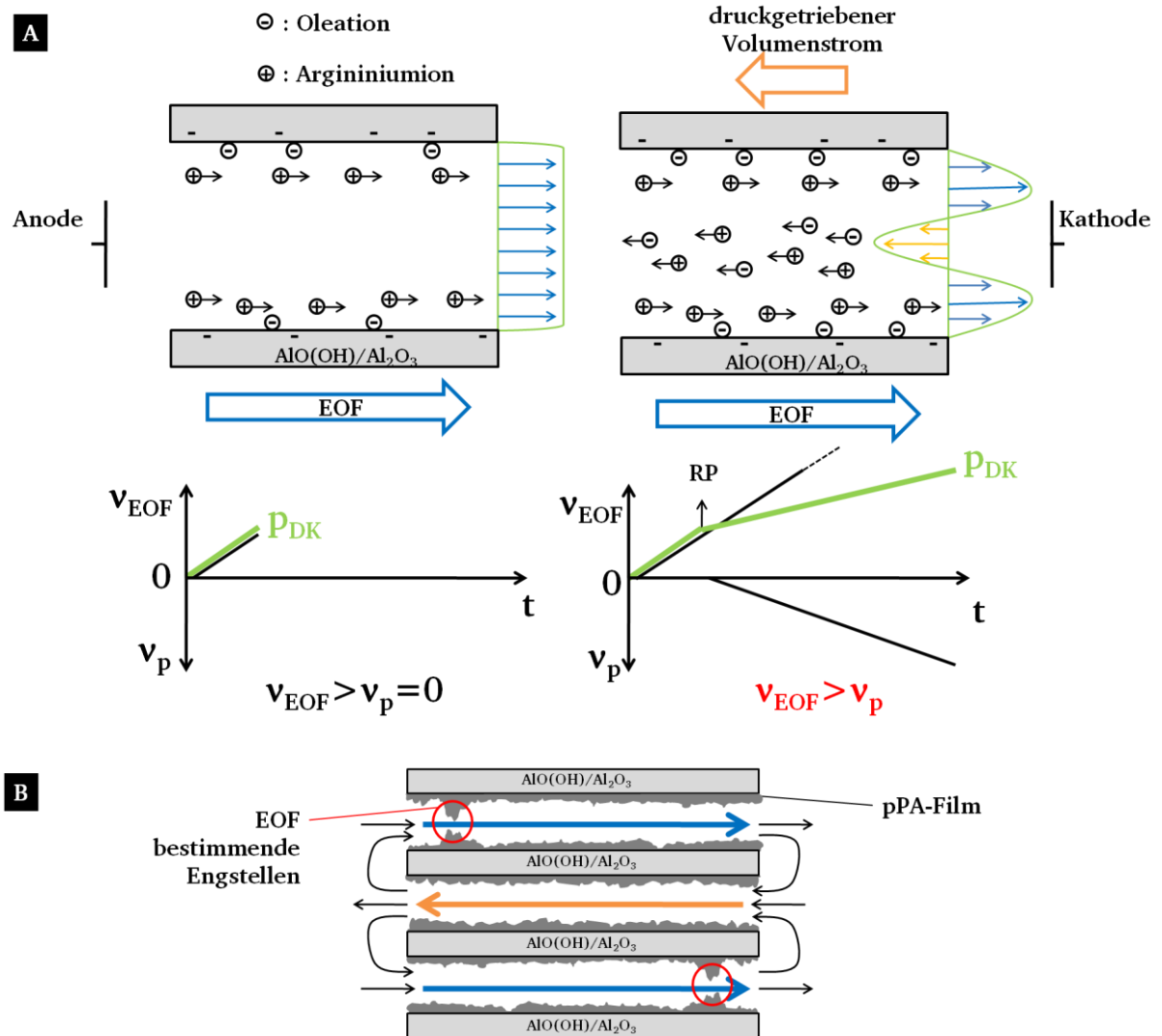


Abbildung 36: Schematische Darstellung des idealisierten (A) und des vermuteten Transportprozesses (B). Volumenstrom in Richtung Donorkammer durch einen EOF. Gegenläufige Volumenströme mit einem Nettovolumenstrom in Richtung Donorkammer durch zusätzlich auftretenden, druckgetriebenen Volumenstrom in Richtung Akzeptorkammer. Das spontane abflachen der Druckkurve (Rückflusspunkt, RP) markiert den einsetzenden, druckgetriebenen Volumenstrom.

Ein indirekter Beleg für diesen vermuteten Transportprozess ist, dass nach dem Rückflusspunkt ein unselektiver Transport von Oleationen und Albumin in die Akzeptorkammer stattfindet. Hierbei ist jedoch davon auszugehen, dass die gegenläufigen Volumenströme in unterschiedlichen Poren stattfinden (siehe Abbildung 36.B). Die Stärke des EOFs nimmt mit abnehmender Porengröße zu (siehe Kap. 3.7) und wird durch lokale Engstellen innerhalb einer Pore dominiert (siehe Abbildung 36.B). Lokale Engstellen können durch die stark heterogene Morphologie des Polymerfilms statistisch verteilt auftreten. Demnach dominiert in Poren mit Engstellen der EOF und in Poren ohne Engstellen der druckgetriebene Volumenstrom.

Die Teilchenstromdichte der Oleationen aus der hier gezeigten Messung in Abbildung 34 beträgt in dem Zeitintervall zwischen der 120. und 240. Minute  $65 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Dieser Wert ist im Vergleich zu einer unmodifizierten PAOX-Membran um 37 % verringert (vgl. Abbildung

17, Kap. 4.2.1). Dies ist auf den stärkeren EOF zurückzuführen. Der stärkere EOF geht auf eine verstärkte Adsorption von Oleationen an den funktionalisierten Porenwänden sowie auf eine Verringerung der Porengröße zurück. Zum Einen wird die Adsorption von Oleationen an der Porenoberfläche durch eine hydrophobe Wechselwirkung des hydrophoben Restes mit dem ebenfalls hydrophoben pPA-Film verstärkt. Somit kommt es zu einer zusätzlichen Akkumulation von unbeweglichen, negativen Ladungsgruppen auf der Porenoberfläche. Das so erhöhte negative Zetapotential verstärkt nach Gleichung 18 (siehe Kap. 3.7) den EOF. Zum Anderen hat die Verringerung der Porengröße theoretisch eine stärkere Überlappung der Oberflächenpotentiale zur Folge (siehe Gleichung 16, Kap. 3.6). Allerdings sind die Oberflächenpotentiale durch die hohe Ionenkonzentration stark abgeschirmt. Die Debye-Länge liegt hier vermutlich im einstelligen Nanometerbereich. Demnach wird der relative Anteil des Volumenstroms, welcher durch den EOF verursacht wird (siehe Abbildung 34), durch eine Erhöhung der Oberflächenladungsdichte sowie eine Verringerung der Porengröße erhöht (siehe Formel 16, Kap. 3.6 und Formel 18, Kap. 3.7). Dadurch kommt es nach Erreichen des Rückflusspunktes zu einem annähernd linearen Druckanstieg in der Donorkammer. Die etwas zu niedrige Gesamtkonzentration an Oleationen am Ende der Messung kann auf die Adsorption der tensidischen Oleationen an der Oberfläche der PAOX-Membran sowie auf eine Verdünnung der Donorkammerlösung durch den EOF zurückgeführt werden. Der leichte Anstieg der Leitfähigkeit in der Akzeptorkammer im Zeitintervall zwischen der 120. und 240. Minute ist hauptsächlich auf die Erhöhung der Oleationenkonzentration zurückzuführen. Der relativ konstante Ionenstrom nach dem Austausch der Donorkammerlösungen (sowie dem kurzzeitigen Abschalteten der Spannung) weist auf eine vollständige Benetzung der Porenoberflächen hin.

Die Abbildung 37 dargestellte Folgemessung der pPA funktionalisierten POAX-Membran wird in Anwesenheit von Albumin durchgeführt. Die PAOX-Membran wird zuvor mit einer 150 mM Argininlösung behandelt, um Reste der Dialysekammerlösungen zu entfernen. In den ersten 240 Minuten der Messung wird eine Spannung von 20 Volt angelegt. Im zweiten Abschnitt der Messung wird die angelegte Spannung auf 40 Volt erhöht.

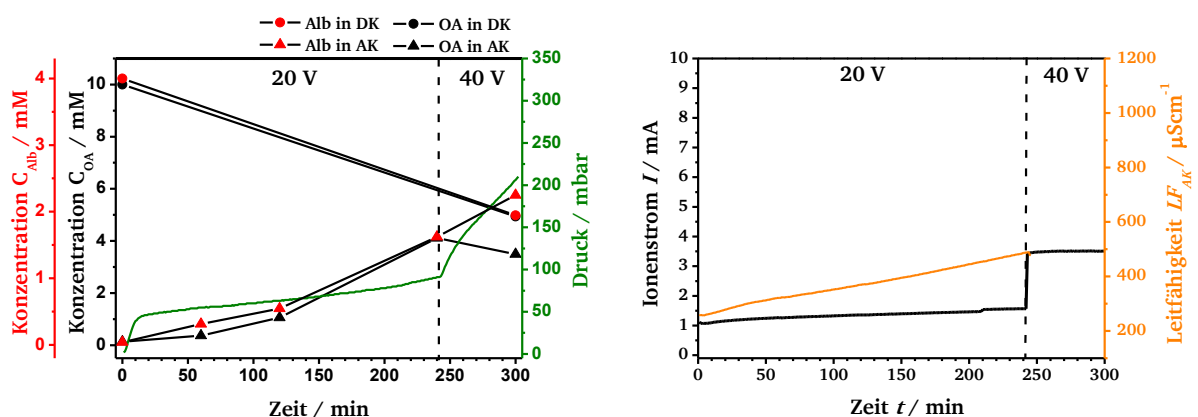
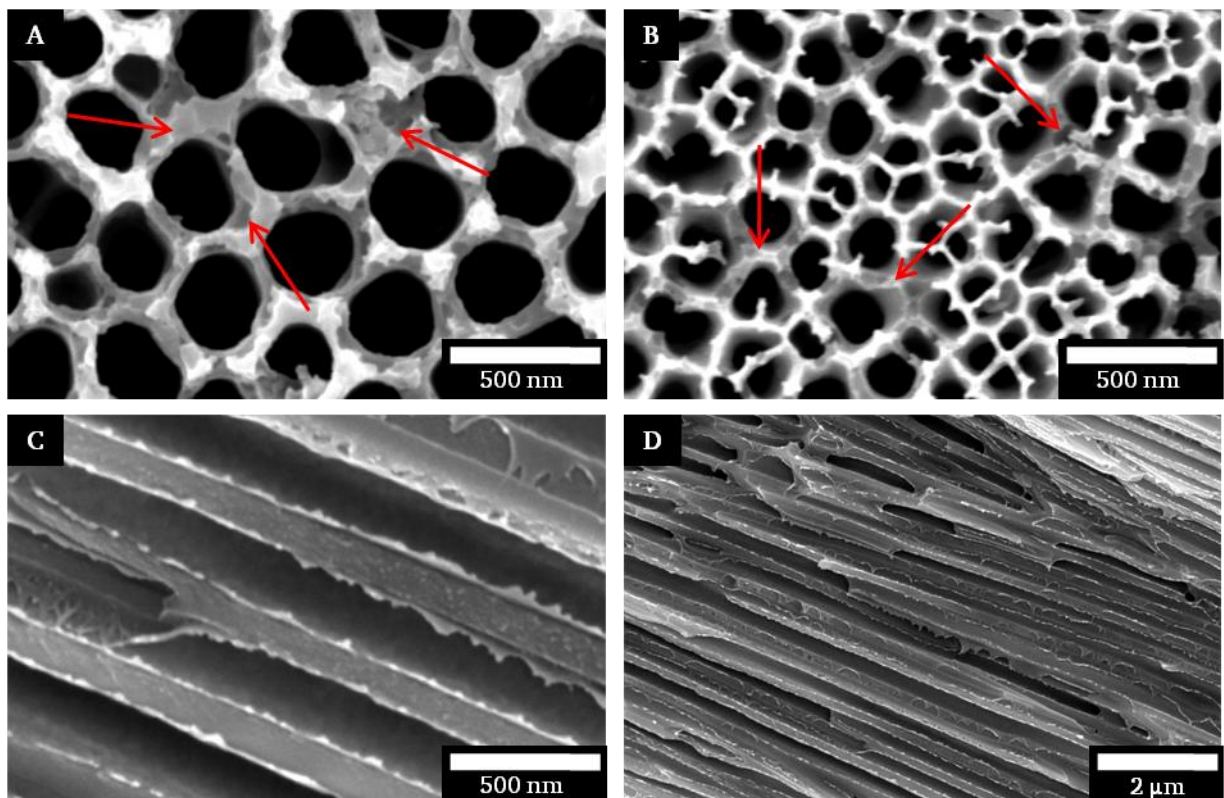


Abbildung 37: Elektrodialytische Messung einer pPA funktionalisierten PAOX-Membran. Auftragung der Oleationen- und Albuminkonzentration sowie des Druckes in der DK gegen die Messzeit (links). Auftragung des Ionenstroms sowie der Leitfähigkeit der Akzeptorkammerlösung gegen die Messzeit (rechts). Mit 150 mM Argininlösung als AK-Lösung und 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäure-/ 4 gL<sup>-1</sup> Albuminlösung als DK-Lösung sowie einer angelegten Spannung von 20 Volt (erster Abschnitt) und 40 Volt (zweiter Abschnitt).

Die Oleationen- bzw. Albuminkonzentration in der Akzeptorkammer zeigen einen ansteigenden Verlauf. Der letzte Messpunkt der Oleationenkonzentration in der Akzeptorkammer in der 300. Minute der Messung zeigt einen ungewöhnlichen Wert und ist wahrscheinlich auf ein Messartefakt zurückzuführen. Im Zeitintervall zwischen 60 und 240 Minuten beträgt die Teilchenstromdichte der Oleationen  $82 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  und ist damit im Vergleich zur Messung ohne Albumin um 26 % erhöht (vgl. Abbildung 34). Dies geht auf den schwächeren EOF zurück. Im Vergleich zur Messung ohne Albumin ist der Druckanstieg in der Akzeptorkammer nach Erreichen des Rückflusspunktes bei 49 mbar (10. Minute) wesentlich geringer (vgl. Abbildung 34). Der Grund für den schwächeren EOF in dieser Folgemessung bleibt unklar. Jedoch nimmt der EOF nach der Erhöhung der Spannung in dem zweiten Abschnitt der Messung deutlich zu. Dies verursacht einen deutlich stärkeren Anstieg des Druckes in der Donorkammer. Der Albumintransport in die Akzeptorkammer weist im Vergleich mit der unmodifizierten PAOX-Membran ebenfalls keine Abhängigkeit zur angelegten Spannung auf (vgl. Abbildung 21, Kap. 4.2.1). Der Anstieg der Leitfähigkeit in der Akzeptorkammer ist sowohl auf die zunehmende Oleationenkonzentration als auch auf zusätzlichen Ionen aus der Albumin-Stammlösung zurückzuführen, wobei die Leitfähigkeitsaufzeichnung lediglich auf eine Messdauer von 240 Minuten eingestellt wurde. Der Ionenstrom bleibt in den jeweiligen Spannungsbereichen innerhalb des Messbereichs annähernd konstant.

Nach den elektrodialytischen Messungen wird die PAOX-Membran auf mögliche Auflösungserscheinungen hin untersucht (siehe Abbildung 38). Dazu werden REM-Aufnahmen der externen und internen Porenoberflächen sowie IR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Die PAOX-Membran wird nach den elektrodialytischen Messungen mit entsalztem Wasser gespült.



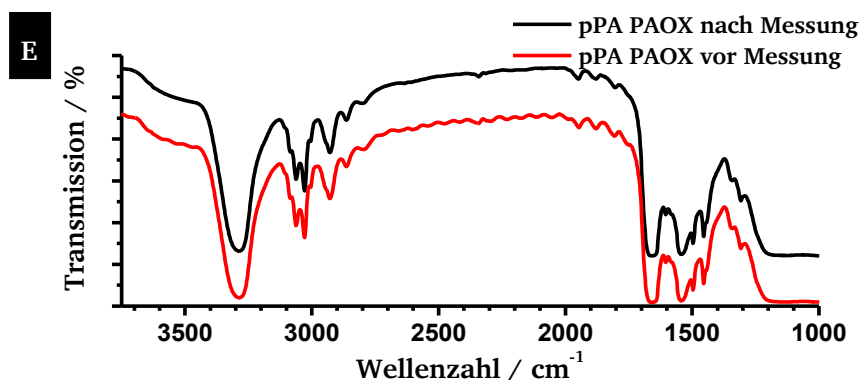


Abbildung 38: REM-Aufnahmen der externen Porenoberflächen (A-D) und der internen Porenoberfläche (C und D) einer pPA funktionalisierten PAOX-Membran nach den elektrodialytischen Messungen mit markierten Auflösungserscheinungen. IR-Spektrum (Transmission) der pPA funktionalisierten PAOX-Membran vor (rotes Spektrum) und nach (schwarzes Spektrum) den elektrodialytischen Messungen (E).

Die REM-Aufnahmen der externen Porenoberflächen zeigen deutliche Auflösungserscheinungen (siehe Markierungen in Abbildung 38.A und B). Die obersten Schichten auf beiden Seiten der PAOX-Membran scheinen sich durch die elektrodialytische Messung aufzulösen (vgl. Abbildung 32.A und B). Ein direkter Einfluss des pPA-Films ist eher unwahrscheinlich. Dieser sollte theoretisch die chemische Stabilität der PAOX-Membran gegenüber der basischen Lösung erhöhen. Ein Indiz hierfür ist, dass innerhalb der Poren an der internen Porenoberfläche keine Auflösungserscheinungen beobachtet werden (siehe Abbildung 38.C und D). Vielmehr ist anzunehmen, dass die Eisenoxidschicht, welche zur Passivierung der externen Porenoberfläche aufgebracht wurde, eine Auflösung begünstigt. Die IR-Spektren vor und nach den Messungen zeigen keinen erkennbaren Unterschied. Die Schwingungsbanden der adsorbierten Oleationen, welche nach einer elektrodialytischen Messung in Anwesenheit von Oleationen in einigen Fällen beobachtet werden kann (vgl. Abbildung 22.E, Kap. 4.2.1), werden durch die Schwingungsbanden des pPA-Film überlagert. Hierbei ist von einer Ablösung der adsorbierten Oleationen durch die nachträgliche Behandlung mit einer Argininlösung auszugehen.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass eine exakte Reproduktion der Polymerfilme in Bezug auf die Ausprägung der Morphologie schwierig erscheint. Desweiteren wird in den elektrodialytischen Messungen, nicht wie zunächst angenommen ein verminderter EOF, sondern eine Verstärkung des EOFs beobachtet. Der erhöhte EOF wird durch adsorbierte Oleationen sowie durch eine Verringerung der Porengröße verursacht. Welcher Effekt hierbei dominiert bleibt im Falle der PAOX-Membranen derzeit unklar. Im folgenden Kapitel wird der Einfluss des immobilisierten Initiators auf die Ausprägung der Morphologie des Polymerfilms untersucht.

#### 4.2.4 Einfluss des immobilisierten Initiators auf die Polyphenylalanin-Funktionalisierung

Polyphenylalanin liegt aufgrund dessen stark hydrophoben Charakters in einem besonderem Fokus dieser Arbeit. Der ursprüngliche Lösungsansatz einer hydrodynamischen Abschirmung des Zetapotentials der POAX-Membranen (siehe Kap. 1 und 3.7) sowie der interessanten Beobachtungen in den Vorexperimenten waren der Antrieb für weiterführende Experimente.



Ein möglicher Einfluss des Initiators auf die SI-ROP wird mit Hilfe von verschiedenen aminhaltigen Molekülen untersucht. Als Referenz für weitere Anker-moleküle dient das verwendete Aminosilan (APTMS). Desweiteren wird Polydopamin (PDOPA) bezüglich der SI-ROP getestet. Polydopamin bindet durch Adhäsion extrem stark an eine Vielzahl von unterschiedlich funktionalisierten sowie nicht-funktionalisierten Oberflächen.<sup>[170,243]</sup> Dabei beinhaltet PDOPA verschiedene Einheiten, welche sowohl cyclische sekundäre als auch endständige primäre Amine aufweisen können.<sup>[244]</sup> Um eine möglichst hohen Gehalt an Aminogruppen zu erreichen, werden PAOX-Membranen auch mit Polyethylenimin (PEI) sowie mit pLys (siehe Abbildung 45, Kap. 4.2.6) funktionalisiert. Das eingesetzte PEI besitzt eine Molmasse  $M_n$  von  $10.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , ist verzweigt und beinhaltet primäre, sekundäre und tertiäre Amine im Verhältnis 1 : 1.2 : 0.8.<sup>[245]</sup> Die Vorfunktionalisierung der PAOX-Membran mit PEI erfolgt in Methanol und beruht auf einer einfachen Abscheidung. Im Anschluss an die jeweilige Aminofunktionalisierung erfolgt die Umsetzung mit PA-NCA in THF (analog zu Kap. 4.2.3). In Abbildung 39 sind die REM-Aufnahmen der pPA funktionalisierten PAOX-Membranen dargestellt.

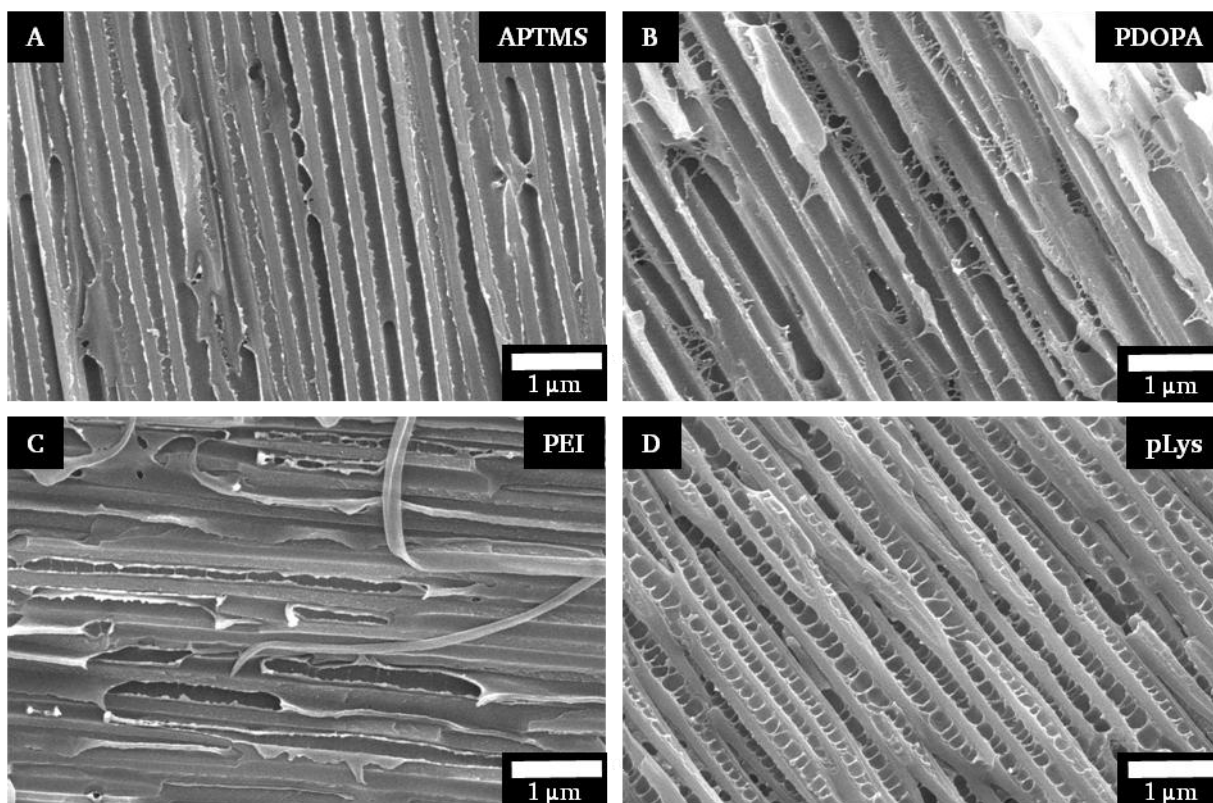


Abbildung 39: REM-Aufnahmen der internen Porenoberflächen von pPA funktionalisierten PAOX-Membranen mit den immobilisierten Initiatoren (3-Aminopropyl)trimethoxysilan (APTMS) (A), Polydopamin (PDOPA) (B), Polyethylenimin (PEI,  $M_n=10.000 \text{ g/mol}$ ) (C) und Polylysin (pLys) (D).

Es zeigen sich deutliche Unterschiede in Bezug auf die Morphologie des Polymerfilms. So zeigt die APTMS initiierte Polymerisation einen deutlich ausgeprägten Polymerfilm (siehe Abbildung 39.A, vgl. Abbildung 31 und Abbildung 32, Kap. 4.2.3). Dieser weist eine heterogene und in das Porenvolumen hereinragende Morphologie auf. Im Vergleich dazu weist die PAOX-Membran mit dem zuvor immobilisiertem PDOPA visuell ein geringen

---

Funktionalisierungsgrad auf (siehe Abbildung 39. B). Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass wenige freie primäre Amine in den PDOPA-Einheiten vorliegen. In der Tat liegen die Monomerbausteine des PDOPA vermehrt als Dihydroxyindol-Einheiten vor.<sup>[244]</sup> Aufgrund der geringeren Basizität bzw. Nukleophilie der Indole ist eine Initiierung weniger effektiv (siehe Kap. 3.3) so dass im Endeffekt ein geringer Funktionalisierungsgrad mit pPA erreicht werden kann. Hierbei werden jedoch vereinzelt filamentartige Strukturen beobachtet (siehe Abbildung 39.B). Diese sind zudem relativ inhomogen verteilt und weisen eine hohe Ähnlichkeit zu den beobachteten Strukturen der pBzG funktionalisierten PAOX-Membran auf (vgl. Abbildung 29.C und D, Kap. 4.2.2). Im Vergleich zur APTMS vorfunktionalisierten PAOX Membran weist eine Initiierung durch das abgeschiedene PEI (siehe Abbildung 39.C) einen in seiner Morphologie sehr ähnlichen, aber insgesamt stärker ausgeprägten Polymerfilm auf. Neben dem erhöhten Anteil an Aminogruppen, könnte die Flexibilität des PEI hier einen Einfluss auf die NCA-Polymerisation haben. Für planare Oberflächen zeigten WHITESELL und CHANG, dass auch die Oberflächendichte des Initiators einen Einfluss auf die NCA-Polymerisation besitzt.<sup>[146]</sup> So konnte durch HEISE *et al.* gezeigt werden, dass eine Variation der Initiatordichte auf der starren Oberfläche zu stärker angeordneten und längeren  $\alpha$ -Helices führt.<sup>[139]</sup> Die Flexibilität des PEI Initiators ermöglicht eine Anpassung bzw. Ausrichtung der wachsenden  $\alpha$ -Helices, wodurch negative sterische Einflüsse vermindert werden könnten. Dies hat offensichtlich einen positiven Einfluss auf die Stärke des pPA-Films. Darüberhinaus lösen sich die polymeren Filme durch das Zerschneiden der PAOX-Membran stellenweise von den Porenoberfläche ab (siehe Abbildung 39.C). Diese Filme sind offensichtlich selbsttragend, so dass auf diesem Wege möglicherweise flexible Nanoröhren aus einem Polyethylenimin-Phenylalanin Pfropfpolymer hergestellt werden könnten. Eine anderes Bild ergibt sich, sobald eine Prästrukturierung durch einen pLys-Film vorgegeben ist. Eine vorausgehende Funktionalisierung der PAOX-Membran mit pLys erzeugt zunächst einen pLys-Film mit gewellten, in das Porenvolumen hereinragende Strukturen (vgl. Abbildung 46.C und D, Kap. 4.2.6) und dient dabei als gebundener Makroinitiator für eine nachfolgende NCA-Polymerisation. Die REM-Aufnahmen zeigen nach der Umsetzung mit PA-NCA geringfügig stärker ausgeprägtere Strukturen (siehe Abbildung 39.D). Diese Strukturen ähneln den Beobachtungen von LAU *et al.* nach einer entsprechenden pBzG Funktionalisierung von PAOX-Membranen (vgl. Abbildung 26, Kap. 4.2.2). Offensichtlich ermöglicht der aufgebraute pLys-Film die Bildung entsprechender pLys-pPA-Propfocopolymeren. Allerdings bleibt fraglich, inwieweit eine PA-NCA Polymerisation innerhalb der Poren stattgefunden hat, da davon auszugehen ist, dass die Poren durch die Menge an pLys größtenteils verstopft sind. Weitere Untersuchungen werden mittels IR-Spektroskopie durchgeführt (siehe Abbildung 40).



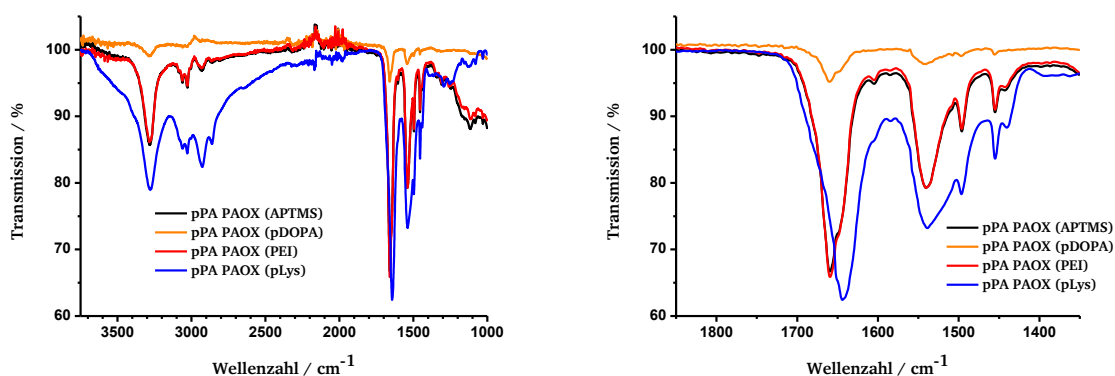


Abbildung 40: IR-Spektren (Transmission) von pPA funktionalisierten PAOX-Membranen mit den immobilisierten Initiatoren (3-Aminopropyl)trimethoxysilan (APTMS) (A), Polydopamin (PDOPA) (B), Polyethylenimin (PEI,  $M_n=10.000$  g/mol) (C) und Polylysin (pLys) (D).

Die IR-Messungen bestätigen in allen Fällen eine erfolgreiche Anbindung von pPA (vgl. Kap. 4.2.3). Im Falle der pLys vorfunktionalisierten PAOX-Membran deutet eine schwache Schulter zwischen  $3500$  und  $3300\text{ cm}^{-1}$  auf nicht umgesetzte Aminogruppen hin. Die charakteristischen Schwingungsbanden des pPA sind im Falle der PDOPA vorfunktionalisierten PAOX-Membran am schwächsten ausgeprägt, wohingegen die Schwingungsbanden der pLys vorfunktionalisierten PAOX Membran insgesamt die höchste Intensität aufweisen. Die  $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingungsbande (Amid I) ist im Falle der pLys vorfunktionalisierten PAOX-Membran zu geringeren Wellenzahlen verschoben. Die Schwingungsbande bei einer Wellenzahl von  $1643\text{ cm}^{-1}$  deutet auf einen erhöhten Anteil an ungeordneten pLys-Ketten hin.<sup>[246]</sup> Die IR-Spektren der APTMS und der PEI vorfunktionalisierten PAOX-Membranen sind annähernd deckungsgleich, wobei hier die  $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung des Polypeptidrückgrats bei einer Wellenzahl von  $1660\text{ cm}^{-1}$  beobachtet wird.<sup>[133,246,247]</sup> Dies ist auf einen erhöhten Anteil an  $\alpha$ -Helix-Sekundärstrukturen der pPA-Ketten zurückzuführen. Die relativen Intensitäten sind dabei in guter Übereinstimmung mit den REM-Aufnahmen aus Abbildung 39.

In den hier gezeigten Untersuchungen kann ein Einfluss des immobilisierten Initiators auf die Morphologie des entstehenden pPA-Films verdeutlicht werden. So nimmt die Stärke des Polymerfilms mit den verwendeten Initiatoren in der Reihenfolge PDOPA, APTES, PEI und pLys aufsteigend zu (siehe Abbildung 39.A bis D). Hierbei ist die Initiatordichte auf den Oberflächen der PAOX-Membran von entscheidender Bedeutung. Die Art des Initiators ist offensichtlich ebenfalls relevant. So ist davon auszugehen, dass die Stärke des entstehenden Polymerfilms mit zunehmender Anzahl an primären Aminogruppen zunimmt. Zudem wird in Abbildung 39.C deutlich, dass eine kovalente Verankerung des Initiators für eine feste Anbindung an die Oberfläche der PAOX-Membran essenziell ist. Ein möglicher Einfluss des Lösungsmittels wird in dem folgenden Kapitel 4.2.5 untersucht.

#### 4.2.5 Einfluss des Lösungsmittels auf die Polyphenylalanin-Funktionalisierung

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Lösungsmittel DMF, Ethanol und DCM bezüglich der SI-ROP von PA-NCA untersucht. Dazu werden die Polymerisationen, abgesehen von den unterschiedlichen Lösungsmitteln, unter gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt. DMF ist ein sehr häufig verwendetes Lösungsmittel in der Peptidsynthese und soll trotz möglicher vorhandener Verunreinigungen an Dimethylamin untersucht werden (siehe Kap. 3.3). Das DMF wurde direkt nach dem Erwerb über Molsieb getrocknet und innerhalb weniger Tage verwendet. Dabei wurde das DMF unter Licht- und Wärmeausschluss gelagert. Eine weitere Aufreinigung oder ein Test auf vorhandenes Dimethylamin wurde nicht durchgeführt. Die Polymerisation erfolgt jeweils in einer 100 mM PA-NCA Lösung. Als Initiator wird in allen Fällen das Aminosilan APTMS verwendet. In der zweiten Hälfte dieses Kapitels werden die Auswirkung einer nachträglichen Behandlung mit einem Gemisch aus Chloroform und Dichloressigsäure (80:20 Vol-%) untersucht. Dieses Gemisch ermöglicht eine bessere Abtrennung von ungebundenen, hydrophoben Polymeren. In Abbildung 41 sind zunächst die REM-Aufnahmen der internen Porenoberflächen der entsprechenden pPA funktionalisierten PAOX-Membranen vor der Aufreinigung mit dem Gemisch aus Chloroform und Dichloressigsäure gezeigt. Die REM-Aufnahmen der funktionalisierten PAOX-Membranen nach der Aufreinigung mit  $\text{CHCl}_3$ /Dichloressigsäure werden im Anschluss diskutiert.

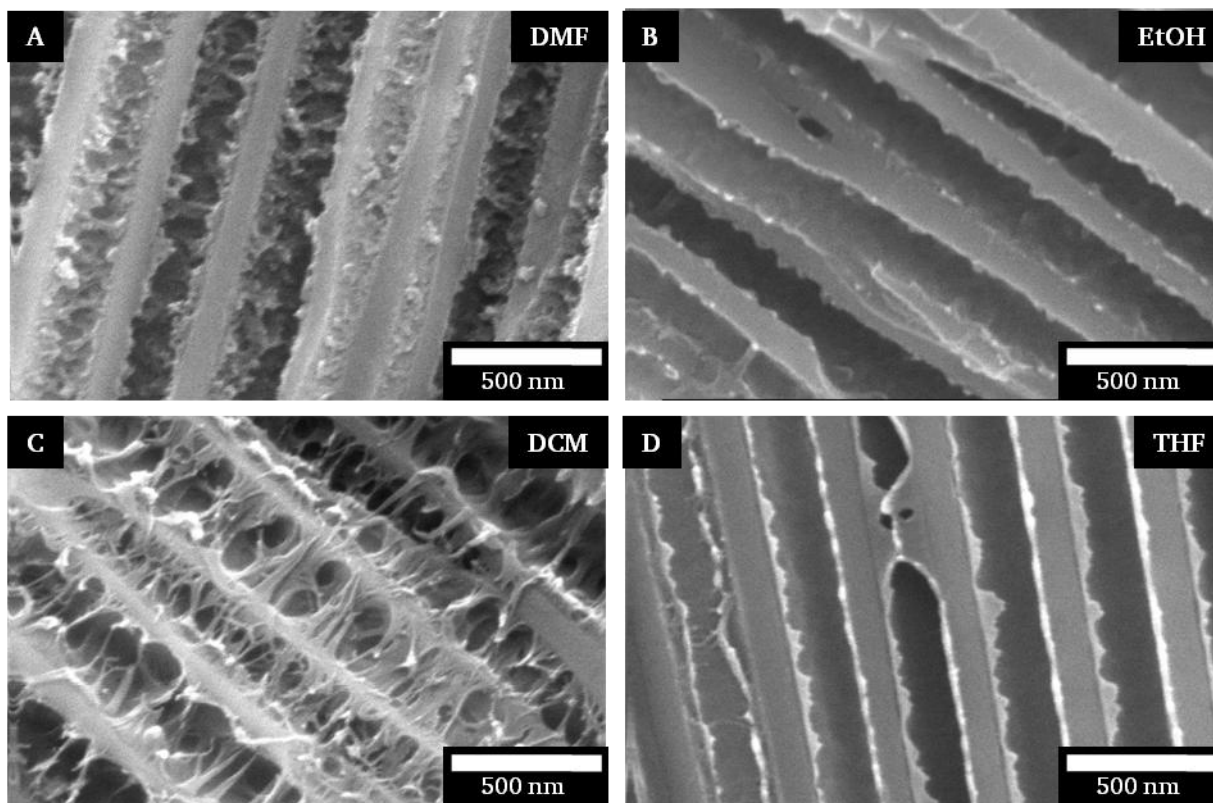


Abbildung 41: REM-Aufnahmen des Poreninneren von pPA funktionalisierten PAOX-Membranen. PA-NCA Funktionalisierung in DMF (A), Ethanol (B), Dichlormethan (C) und Tetrahydrofuran (D).

Die Funktionalisierung in DMF (siehe Abbildung 41.A) weist, analog zur Funktionalisierung in THF (siehe Abbildung 41.D), ebenfalls einen deutlich strukturierten Polymerfilm auf. Während der Polymerisation bildet sich ein weißer Belag am Kolbenboden, welcher mäßig in

THF löslich ist. Diese Beobachtung ist ein deutliches Indiz für eine in Lösung initiierte Polymerisation durch Dimethylamin (siehe Kap. 3.3). Daher muss hier zusätzlich berücksichtigt werden, dass die in Lösung initiierte Polymerisation zu einer zusätzlichen Verarmung der PA-NCA Monomerlösung führt. Der "natürliche Tod" der Polymerisation begrenzt somit das Kettenwachstum zusätzlich. Eine Polymerisation in Ethanol resultiert in einem dünneren und etwas homogener wirkenden Polymerfilm (siehe Abbildung 41.B). Die Morphologie des Films kann somit als relativ homogen bezeichnet werden. Nur in Ansätzen sind punktuell spitzenförmige Erhebungen zu erkennen. Diese Beobachtung, ist ähnlich wie im Falle der Polymerisation in DMF, auf eine in Lösung initiierte Polymerisation zurückzuführen. Hierbei erfolgt die Initiierung möglicherweise durch den schwach nukleophilen Alkohol.<sup>[115]</sup> Ein deutlich anderes Bild zeigt eine Polymerisation in DCM (siehe Abbildung 41.C). Hierbei wird ein stark ausgeprägtes Netzwerk aus agglomerierten Filamenten beobachtet. Es ist davon auszugehen, dass durch eine spontanen Selbstassemblierung von pPA- $\alpha$ -Helices eine netzwerkartige Mikrostruktur gebildet wird. Die wachsenden pPA-Ketten bilden vermutlich während der Polymerisation ein Lyogel. Dies ist auf eine erhöhte Löslichkeit der pPA- $\alpha$ -Helices in DCM zurückzuführen. Im Gegensatz zur einer Polymerisation in THF oder DMF fallen diese nicht aus, sondern bleiben vielmehr in einer gelartigen Matrix "gelöst".<sup>[248]</sup> Dies ermöglicht ein fortlaufendes Wachstum der Polymerkette und führt somit zu höheren Molekulargewichten. Während der Entnetzung kommt es aufgrund von starken intermolekularen, hydrophoben Wechselwirkungen zu einer Agglomeration der  $\alpha$ -Helices und zur Bildung von verstärkten Filamenten. Diese bilden nach der Entnetzung eine netzwerkartige, supramolekulare Struktur in Form eines stabilen Xerogels aus (siehe Abbildung 41.C). In der Tat begünstigen Abschnitte aus hydrophoben Aminosäuren, wie z. B. Leucin und Phenylalanin eine Dimerisierung von  $\alpha$ -Helices in Proteinen.<sup>[249-251]</sup> Zusätzliche aromatische  $\pi$ -Stacking-Wechselwirkungen sind im Falle von pPA- $\alpha$ -Helices ebenfalls zu berücksichtigen.<sup>[252,253]</sup> In Abbildung 42 sind die IR-Spektren der pPA funktionalisierten PAOX-Membranen dargestellt.

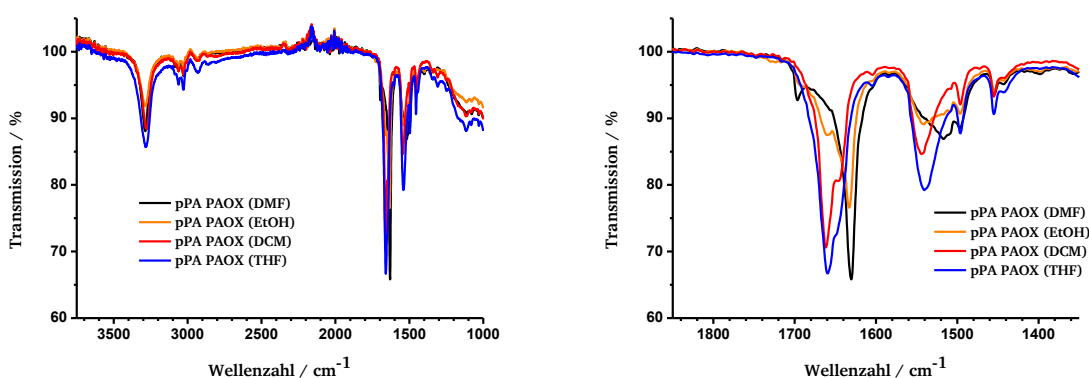


Abbildung 42: IR-Spektren (Totalreflexion) von pPA funktionalisierten PAOX-Membranen. PA-NCA Funktionalisierung in DMF (A), Ethanol (B), Dichlormethan (C) und Tetrahydrofuran (D). Auftragung des Wellenzahlenbereichs der Amid I und der Amid II-Schwingungsbanden zwischen 1850 und 1350  $\text{cm}^{-1}$  (rechts).

Die IR-spektroskopischen Messungen der pPA funktionalisierten PAOX Membranen zeigen einen Einfluss des Lösungsmittels auf die Sekundärstruktur der Polypeptidketten (siehe Abbildung 5, Kap. 3.3). Zur Veranschaulichung wird der entsprechende Wellenzahlenbereich

zwischen 1850 und 1350 cm<sup>-1</sup> ebenfalls dargestellt. Für die Bestimmung der Sekundärstrukturen von Homopolymeren wird üblicherweise die Lage der C=O-Valenzschwingungsbande (Amid I Schwingungsbande) herangezogen. So weist beispielsweise eine Amid I Schwingungsbande im Wellenzahlenbereich zwischen 1660 bis 1648 cm<sup>-1</sup> auf eine  $\alpha$ -Helixstruktur hin. Eine Amid I Schwingungsbande im Wellenzahlenbereich zwischen 1640 und 1625 cm<sup>-1</sup> weist hingegen auf eine  $\beta$ -Faltblattstruktur hin.<sup>[140,246,247]</sup> Im Falle von Polyphenylalanin treten die Amid I Schwingungsbanden bei Wellenzahlen von 1662 ( $\alpha$ -Helix) und 1632 cm<sup>-1</sup> ( $\beta$ -Faltblatt) auf.<sup>[126]</sup> Die IR-Spektren der in DCM sowie in THF funktionalisierten pPA-PAOX Membranen zeigen beide eine Amid I Schwingungsbande bei 1662 bzw. 1660 cm<sup>-1</sup> und weisen somit auf überwiegend als  $\alpha$ -Helices vorliegende Sekundärstrukturen hin. Allerdings wird in beiden IR-Spektren zusätzlich eine Schulter bei etwa 1645 cm<sup>-1</sup> beobachtet. Dies deutet auf einen gewissen Anteil an ungeordneten Abschnitten in den Polymerketten hin.<sup>[246]</sup> Eine Quantifizierung mittels IR-Spektroskopie ist schwierig, allerdings zeigten KRICHELDORF *et al.*, dass bei längeren Reaktionszeiten der Anteil an  $\alpha$ -Helices im Falle einer Polymerisation mit Dichlormethan als Lösungsmittel zwischen 40 und 50 % liegt.<sup>[126]</sup> Interessanterweise liegt der Anteil an  $\alpha$ -Helices im Falle von Dioxan unter gleichen Reaktionsbedingungen bei unter 10 %. Das Gleiche gilt für eine Polymerisation aus DMF und Ethanol. Allerdings weisen die Autoren auch darauf hin, dass neben dem Einfluss des Lösungsmittels auch der verwendete Initiator, die Temperatur, die Monomerkonzentration aber vor allem das Monomer zu Initiator Verhältnis eine entscheidende Rolle spielen. So erhöht sich beispielsweise der Anteil an  $\alpha$ -Helices im Falle von Dioxan als verwendetem Lösungsmittel und einem eingesetzten Monomer zu Initiator Verhältnis von 50:1 (anstelle von 20:1) auf 45-55 %. Im Vergleich dazu zeigen die hier gemessenen IR-Spektren der Beschichtungen aus DMF und Ethanol eine Amid I Schwingungsbande bei 1630 bzw. 1633 cm<sup>-1</sup>. Die Amid I Schwingungsbanden in diesem Wellenzahlenbereich können eindeutig entsprechenden  $\beta$ -Faltblattstrukturen zugeordnet werden. Die in DMF funktionalisierte pPA-PAOX Membran weist hierbei eine weniger intensive Schwingungsbande bei 1696 cm<sup>-1</sup> auf. Dies ist auf antiparallel angeordnete  $\beta$ -Faltblattstrukturen zurückzuführen.<sup>[126,246]</sup> Dies ist ebenfalls ein starkes Indiz, dass hierbei vermehrt eine in Lösung initiierte Polymerisation stattgefunden hat. Im Gegensatz dazu zeigt das IR-Spektrum der in Ethanol funktionalisierten PAOX-Membran eine zusätzliche Schwingungsbande bei 1660 cm<sup>-1</sup>, welche auf einen gewissen Anteil an  $\alpha$ -Helixstrukturen hinweist. Anhand der IR-Spektren lassen sich somit Rückschlüsse auf die Sekundärstruktur der in dem Polymerfilm vorliegenden pPA-Ketten ziehen. Demnach bilden sich in DCM und THF hauptsächlich  $\alpha$ -Helices aus, während in DMF und Ethanol hauptsächlich  $\beta$ -Faltblattstrukturen gebildet werden. Allerdings muss im Falle der in DMF und Ethanol durchgeführten Polymerisation zusätzlich von einer in Lösung initiierten Polymerisation ausgegangen werden. In Abbildung 43 sind die REM-Aufnahmen der internen Porenoberfläche und die Kontaktwinkel gegenüber Wasser der entsprechenden pPA funktionalisierten PAOX-Membranen nach der Behandlung mit dem Gemisch aus Chloroform und Dichloressigsäure dargestellt.



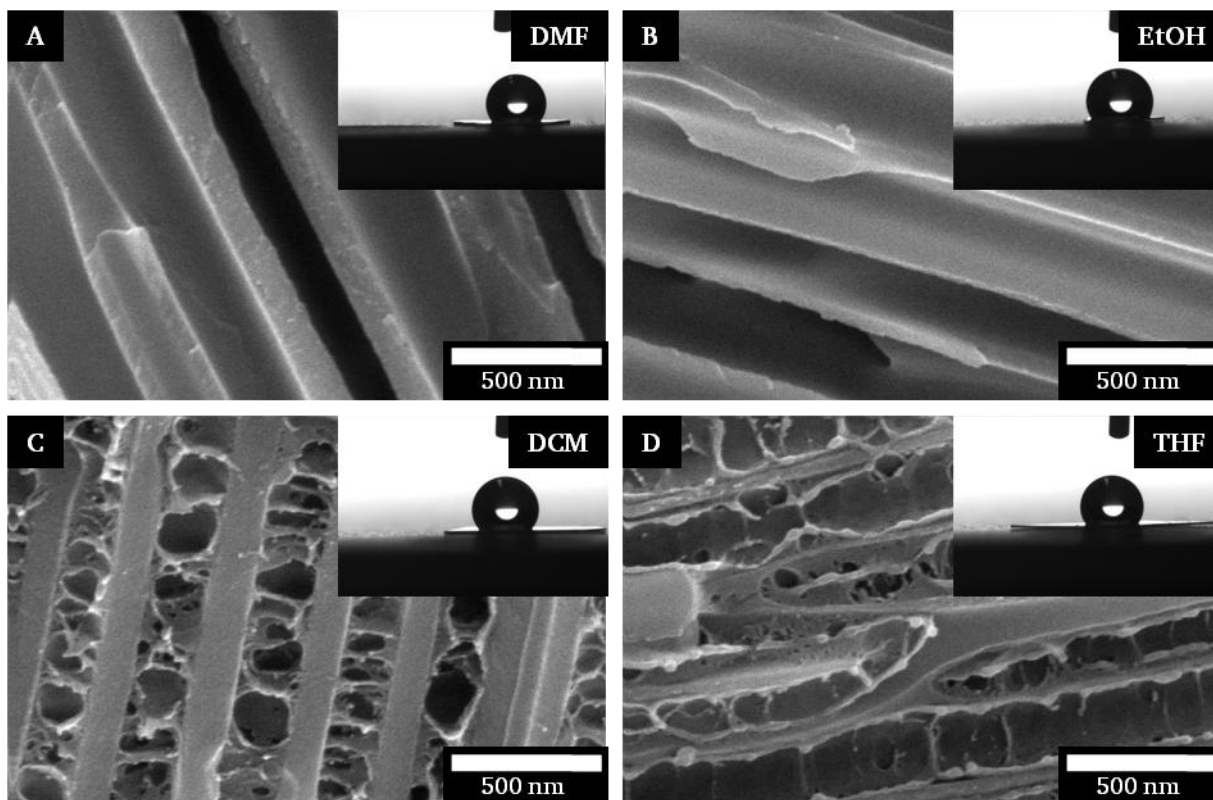


Abbildung 43: REM-Aufnahmen der internen Porenoberfläche von pPA funktionalisierten PAOX-Membranen aus DMF (A), Ethanol (B), Dichlormethan (C) und Tetrahydrofuran (D) nach der Behandlung mit einem Gemisch aus Chloroform und Dichloressigsäure (80:20 v/v).

Es zeigt sich deutlich, dass die erkennbaren Strukturen, welche sich in DMF oder Ethanol gebildet haben (siehe Abbildung 43.A und B), durch die Behandlung mit dem Chloroform/Dichlor-essigsäure-Gemisch vollständig abgelöst werden. Die Porenoberfläche ähnelt sehr stark einer unmodifizierten PAOX-Membran (vgl. Abbildung 15.C, Kap. 4.2.1). Dies verdeutlicht, dass die zuvor beobachteten Strukturen lediglich aus schwach angebundenen Agglomeraten bestehen. Die Kontaktwinkel gegenüber Wasser bleiben allerdings auch nach der Behandlung mit dem Gemisch erhöht, weshalb von einer erfolgreichen Funktionalisierung auszugehen ist. Die Strukturen, welche aus den Polymerisationen aus DCM und THF hervorgehen (siehe Abbildung 43.C und D) sind im Gegensatz dazu sehr stabil. Hierbei zeigt sich keine erkennbare Ablösung in den REM-Aufnahmen. Allerdings erscheinen die Konturen des Polymerfilms in den REM-Aufnahmen weniger fein strukturiert (vgl. Abbildung 41.C und D). Offensichtlich findet eine leichte Deformation statt, welche die Polymerfilme etwas stärker "verklebt" wirken lässt. Dies deutet auf eine Umstrukturierung der Sekundär- bzw. Tertiär- bzw. Quartärstruktur der Polymere während der Behandlung mit dem Chloroform/Dichloressigsäure-Gemisch hin. Demnach gehen die angebundenen Agglomerate aus pPA  $\alpha$ -Helices in einen "quasi-gelösten" Zustand über, indem diese sich rearrangieren können. Bei der darauffolgenden Entnetzung bilden sich somit neuangeordnete Agglomerate. IR-spektroskopische Untersuchungen können Information bezüglich einer etwaigen Umstrukturierung der Sekundärstruktur liefern (siehe Abbildung 44).

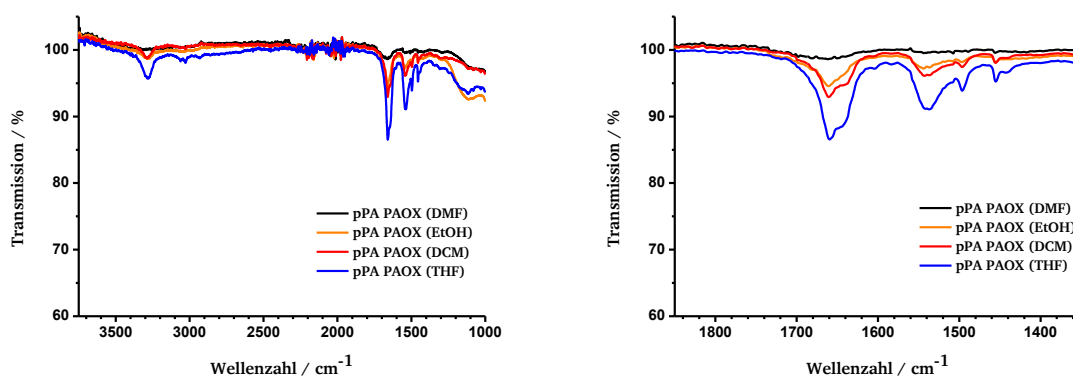


Abbildung 44: IR-Spektren (Totalreflexion) von pPA funktionalisierten PAOX-Membranen. PA-NCA Funktionalisierung in DMF (A), Ethanol (B), Dichlormethan (C) und Tetrahydrofuran (D) nach der Behandlung mit einem Gemisch aus Chloroform und Dichloressigsäure. Auftragung des Wellenzahlenbereichs der Amid I und der Amid II-Schwingungsbanden zwischen 1850 und 1350  $\text{cm}^{-1}$  (rechts).

Die IR-Spektren der PAOX-Membranen zeigen nach der Behandlung mit einem Gemisch aus Chloroform und Dichloressigsäure eine Verringerung der Intensität der IR-Schwingungsbanden. Hierbei ist anzumerken, dass die IR-Messung mit Hilfe von Totaleflexion an der externen Porenoberfläche gemessen werden. Es ist davon auszugehen, dass durch die Behandlung mit dem Gemisch aus Chloroform und Dichloressigsäure vermehrt Polymerstrukturen an der externen Porenoberfläche abgelöst werden. Der Vergleich mit den REM-Aufnahmen der internen Porenoberfläche deutet darauf hin, dass eine ungleichmäßige Ablösung stattfindet. Demnach werden die Polymerstrukturen mit einer  $\alpha$ -Helix-Sekundärstruktur durch das umgebende Porensystem gegenüber einer Ablösung innerhalb der Poren stabilisiert. Die Funktionalisierung in Ethanol zeigt nach der Behandlung mit Chloroform/Dichloressigsäure noch eine Amid I Schwingungsbanden bei 1660  $\text{cm}^{-1}$ . Dies weist auf einen festgebundenen Anteil an  $\alpha$ -Helixstrukturen auf der externen Porenoberfläche hin. Das IR-Spektrum der PAOX-Membran, welche in DMF funktionalisiert wurde, zeigt nach der Behandlung nur noch sehr schwache und stark verbreiterte Amid-Schwingungsbanden. Demnach ist nur noch ein sehr geringer Anteil an angebundenem Polymer vorhanden. Dies ist auf das frühzeitige Ausfallen der in Lösung initiierten Oligomere zurückzuführen, welche reaktiven Enden der wachsenden Polymerketten blockieren. Im Gegensatz dazu zeigen die IR-Spektren der PAOX-Membranen, welche in DCM und THF funktionalisiert wurden, auch nach der Behandlung die typischen Amid I Schwingungsbanden bei 1660  $\text{cm}^{-1}$ . Allerdings ändert sich das Intensitätsverhältnis von den Schwingungsbanden, welche einer  $\alpha$ -Helix Struktur und welcher einer ungeordneten Polymerkette zugeordnet werden können. Demnach erhöht sich der Anteil an ungeordneten Polymerketten nach der Behandlung mit einem Gemisch aus Chloroform und Dichloressigsäure.

Die in diesem Kapitel durchgeführten Untersuchungen belegen einen deutlichen Einfluss des Lösungsmittels auf die Morphologie des entstehenden pPA-Films auf der Porenoberfläche der PAOX-Membranen. Darüber hinaus wird festgestellt, dass schwach angebundene Agglomerate aus  $\beta$ -Faltblattstrukturen sich effektiv durch ein Gemisch aus Chloroform und Dichloressigsäure abtrennen lassen. Die erhöhte Löslichkeit der wachsenden Oligomere bzw. Polymere führt zu längeren Polymerketten und zu einem erhöhten Anteil an  $\alpha$ -Helix-



---

Sekundärstrukturen (siehe Kap. 3.3). Die stark ausgeprägte Morphologie des Polymerfilms (siehe Abbildung 41.C und Abbildung 43.C) sowie ein hoher Anteil an  $\alpha$ -Helices (siehe Abbildung 42 und Abbildung 44, rote Spektren) aus der Funktionalisierung in DCM bestätigen indirekt eine relativ hohe Löslichkeit der wachsenden pPA-Ketten in diesem Solvens. Die wachsenden  $\alpha$ -Helices bilden innerhalb der Poren während der Polymerisation ein Lyogel. Es ist anzunehmen, dass durch die Steifigkeit sowie eine starke Vernetzung bzw. Verdrillung der helicalen Strukturen das Lyogel während der Entnetzung nicht kollabiert, sondern ein stabiles Xerogel gebildet wird. Die Löslichkeit in THF scheint geringer zu sein. Jedoch ist diese noch ausreichend, damit ebenfalls deutliche Strukturen aus überwiegend  $\alpha$ -Helices gebildet werden (siehe Abbildung 41.D und Abbildung 43.D sowie Abbildung 42 und Abbildung 44, blaue Spektren). Eine Anbindung von in Lösung initiierten  $\alpha$ -Helices, welche während der Polymerisation in das Netzwerk des Lyogels "eingebaut" werden, ist durchaus denkbar. Die so angeordneten Polymere können wahrscheinlich nur extrem schlecht bis gar nicht abgetrennt werden, ohne dass der Polymerfilm zerstört wird. Eine Einbettung in ein meso- bis makroporöses Porensystem erschwert eine effektive Ablösung zusätzlich. Die Ablösung von ungebundenen Polymeren an der Porenoberfläche durch das Chloroform/Dichloressigsäure-Gemisch hingegen scheint deutlich effektiver zu sein. Im Vergleich dazu zeigt eine Polymerisation in Ethanol einen geringen Anteil an  $\alpha$ -Helix-Strukturen. Die in Lösung initiierten freien Polymere fallen demnach größtenteils in Form von  $\beta$ -Faltblattstrukturen aus (siehe Abbildung 5, Kap. 3.3) und verhindern ein weiteres Wachstum der an der Porenoberfläche verankerten Polymerketten. Dies ist auf die Fähigkeit des Ethanol, Wassertoffbrückenbindungen auszubilden, zurück zu führen. Diese verringern die intramolekulare Wechselwirkung und verhindern somit eine effektive "end-to-end" Wechselwirkung (siehe Kap. 4.2.2). Im Falle der in DMF funktionalisierten PAOX Membran muss ein weiterer Faktor berücksichtigt werden. Aufgrund der allmählichen Zersetzung von DMF in Dimethylamin und Kohlenstoffmonoxid wird durch das vorhandene Dimethylamin das Monomer zu Initiator Verhältnis verringert. Nach KRICHELDORF *et al.* verringert sich der Anteil an  $\alpha$ -Helix Strukturen dadurch ebenfalls.<sup>[126]</sup> Im Vergleich zur Funktionalisierung in Ethanol bilden sich in DMF vermehrt antiparallel angeordnete  $\beta$ -Faltblattstrukturen aus (siehe Abbildung 42, schwarzes Spektrum). Diese lassen sich sehr leicht durch eine nachträgliche Behandlung mit einem Gemisch aus Chloroform und Dichloressigsäure ablösen. Im Gegensatz dazu sind stark ausgeprägte Polymerfilme mit einer  $\alpha$ -Helix-Sekundärstruktur innerhalb eines Porensystems sehr stabil.

---

#### 4.2.6 Polylysin funktionalisierte PAOX-Membranen

---

Die Funktionalisierung einer PAOX-Membran mit pLys erfordert eine Desaktivierung der  $\epsilon$ -Aminogruppe des Lysins während der ROP. Eine freie Aminogruppe würde aufgrund der Nukleophilie primärer Amine die Polymerisation in Lösung initiieren (siehe Kap. 3.3). Um dies zu unterbinden, wird für die entsprechende Synthese der NCA-Monomere nicht die natürliche Aminosäure Lysin, sondern das Derivat N $\epsilon$ -Benzyloxycarbonyl-L-lysin (Z-Lys) eingesetzt. Die Benzyloxycarbonyl-Schutzgruppe (Z-Schutzgruppe) ist gegenüber konzentrierten Säuren labil, weshalb während der NCA Synthese  $\alpha$ -Pinen als zusätzlicher Salzsäureabstraktor der Reaktionslösung zugegeben wird.<sup>[117]</sup> Nach der Polymerisation der Z-

Lys-NCA-Monomere wird die Schutzgruppe üblicherweise mit Bromwasserstoffsäure oder hydrogenolytisch mit einem Palladium/Kohlenstoff-Katalysator entfernt.<sup>[254]</sup> Beide Methoden sind aufgrund der geringen chemischen Stabilität der PAOX-Membranen gegenüber Brønsted-Säuren und der Porosität nicht anwendbar (siehe Kap. 3.1). Deshalb erfolgt die Entschützung mit der Lewissäure Trimethylsilyliodid (TMSI).<sup>[255,256]</sup> Die Funktionalisierung wird in einer 100 mM Z-Lys-NCA Lösung in THF für 72 h durchgeführt. Für die Charakterisierung werden Bruchstücke der PAOX-Membran vor und nach der Entschützung mittels REM-Aufnahmen und IR-spektroskopischen Untersuchungen charakterisiert. Abbildung 45 zeigt die REM-Aufnahmen der externen Porenoberfläche, die Kontaktwinkel gegenüber Wasser und die REM-Aufnahmen der internen Porenoberfläche einer p-Z-Lys funktionalisierten PAOX-Membran. Eine Passivierung der externen Porenoberfläche mittels eines Eisenoxidfilms findet hierbei nicht statt.

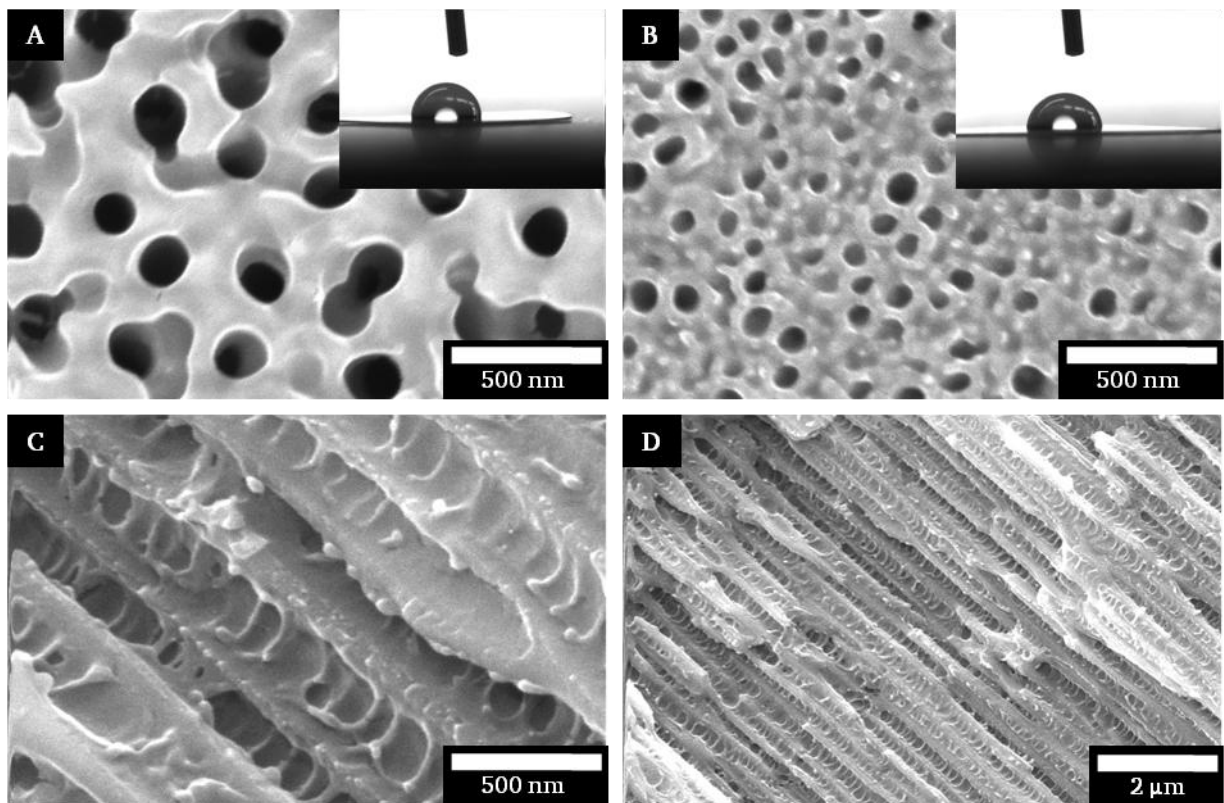


Abbildung 45: REM-Aufnahmen und Kontaktwinkel gegenüber Wasser der externen Porenoberflächen einer p-Z-Lys funktionalisierten PAOX-Membran (A und B) sowie REM-Aufnahmen der internen Porenoberflächen (C und D).

In den Abbildung 45.A und B ist deutlich zu erkennen, dass die Porenöffnung auf der externen Porenoberfläche im Gegensatz zur nicht passivierten pBzG funktionalisierten PAOX-Membran (vgl. Abbildung 24, Kap. 4.2.2) nicht vollständig zugesetzt sind. Beide Porendurchmesser werden allerdings im Vergleich zu einer unmodifizierten PAOX-Membran durch die Funktionalisierung mit p-Z-Lys deutlich verringert (vgl. Abbildung 15, Kap. 4.2.1). Die kleineren Poren bleiben im Falle des p-Z-Lys zumindest teilweise geöffnet (siehe Abbildung 45.B). Zudem gleichen sich die Porengrößen der kleinen und der großen Poren deutlich an. Dies äußert sich auch in den gemessenen Kontaktwinkel gegenüber Wasser auf beiden Seiten der externen Porenoberfläche der p-Z-Lys funktionalisierten PAOX-Membran,

welche mit 95.1 und 92.4 ° einen sehr ähnlichen Wert aufweisen. Das Poreninnere zeigt deutliche gewellte und in das Porenvolumen hereinragende Strukturen (siehe Abbildung 45.C und D). Diese beobachteten Strukturen gehen, ähnlich wie im Falle des pBzGs auf sich bildende Fibrillen zurück (vgl. Kap. 4.2.2). Die gebildeten Fibrillen kollabieren während der Entnetzung und bilden die beobachteten gewellten Strukturen aus. Offensichtlich sind diese weniger starr als vielmehr flexibel, weshalb diese während der Entnetzung leichter kollabieren. Zur Wiederherstellung der Aminofunktionalität des Lysins muss die Benzoyloxycarbonyl-Schutzgruppe mit TMSI entfernt werden. Der entstandene Carbamidinsäuresilylester wird im Anschluss mit einem Überschuss an Methanol versetzt, wodurch die freie Aminogruppe in der Seitenkette des pLys freigesetzt wird. Die folgenden REM-Aufnahmen verdeutlichen eine Veränderung der Morphologie des Polymerfilms durch die Entschützung des p-Z-Lysins. Abbildung 46.C und D zeigt die REM-Aufnahmen der externen Porenoberfläche, den Kontaktwinkel gegenüber Wasser und die REM-Aufnahmen der internen Porenoberfläche einer pLys funktionalisierten PAOX-Membran nach der Umsetzung mit TMSI.

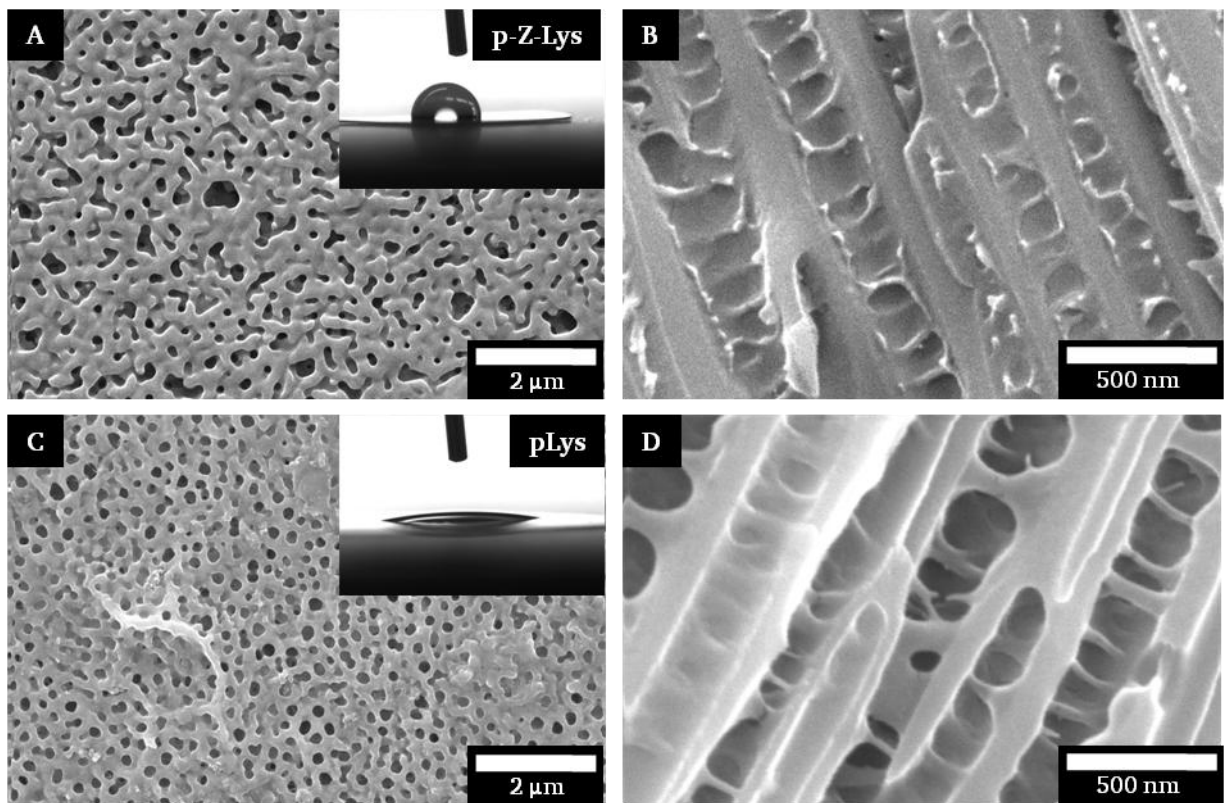


Abbildung 46: REM-Aufnahmen und Kontaktwinkel gegenüber Wasser der externen Porenoberfläche (A) sowie REM-Aufnahme der internen Porenoberfläche (B) einer p-Z-Lys funktionalisierten PAOX-Membran. REM-Aufnahmen und Kontaktwinkel gegenüber Wasser der externen Porenoberfläche (C) sowie REM-Aufnahme der internen Porenoberfläche (D) einer pLys funktionalisierten PAOX-Membran.

Anhand des Vergleichs der beiden beschichteten Porenoberflächen vor (siehe Abbildung 46.A) und nach (siehe Abbildung 46.C) der Entschützung geht hervor, dass die Stärke des Polymerfilms deutlich abnimmt. Diese Beobachtung ist auf eine Ablösung von ungebundenen Polymeren zurückzuführen. Im Gegensatz dazu scheint das Volumen der Polymerbeschichtung im Poreninneren durch die Entschützung weniger stark abgenommen zu haben (vgl. Abbildung 46.B und D). Theoretisch verringert sich durch die Abspaltung der Z-

Schutzgruppe die Masse des Polymers um etwa 49 %. Die Stärke (in nm) eines analog synthetisierten pLys-Films wird durch die Entschüttung um 46 bzw. 53 % verringert. WANG *et al.* zeigten, dass dieser Unterschied auf die verschiedenen Konformationen der entschütteten pLys-Ketten zurückzuführen ist. So beansprucht beispielsweise protoniertes pLys in einer Knäuelkonformation mehr Raum als unprotoniertes pLys, welches vorwiegend in kompakten  $\alpha$ -Helices- bzw. in  $\beta$ -Faltblatt-Konformationen vorliegt.<sup>[257]</sup> Eine Verringerung durch ein Ablösen von gebundenen Polymer kann auch innerhalb der Poren nicht ausgeschlossen werden. Allerdings werden die intermolekularen Wechselwirkungen der einzelnen Helices durch die Umwandlung der Seitengruppe erheblich beeinflusst, weshalb es sehr wahrscheinlich ist, dass es vermehrt zu einer Ablösung von adhäsiv gebundenen bzw. "eingebauten" Polymerketten kommt. Hierbei findet die Ablösung von nicht kovalent gebundenen Polymerketten, ähnlich wie im Falle der pPA-Strukturen aus Kapitel 4.2.5, innerhalb der Poren kaum statt. Durch die freigesetzten Aminogruppen wird ebenfalls die Hydrophilie der Membran deutlich erhöht. So verkleinert sich der gemessene Kontaktwinkel gegenüber Wasser durch die Entschüttung von 95.1 ° auf 16.6 °. Ein weiterer qualitativer Nachweis für eine Entschüttung erfolgt anhand der IR-Spektroskopie. In Abbildung 47 sind die IR-Spektren einer p-Z-Lys (vor der Entschüttung) und einer pLys (nach der Entschüttung) funktionalisierten PAOX-Membran dargestellt.

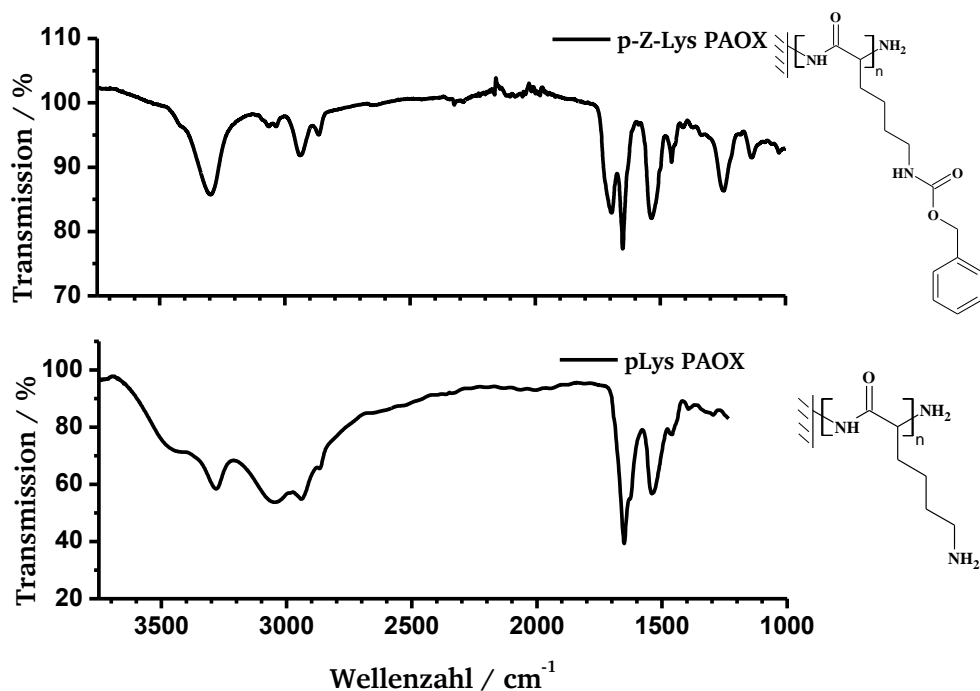


Abbildung 47: IR-Spektrum (Totalreflexion) einer p-Z-Lys funktionalisierten (oberes Spektrum) sowie einer pLys funktionalisierten (unteres Spektrum) PAOX-Membran.

Die charakteristischen Schwingungsbanden der Amide (N-H VS 3396 cm<sup>-1</sup>, C=O VS 1650 cm<sup>-1</sup> und N-H Spreizschwingung 1536 cm<sup>-1</sup>) treten in beiden IR-Spektren sehr intensiv auf. Die symmetrischen und asymmetrischen N-H-Valenzschwingungsbanden im Wellenzahlenbereich zwischen 3500 und 3300 cm<sup>-1</sup> werden nicht beobachtet. Diese sind vermutlich sehr schwach ausgeprägt und werden durch die starke Absorption von gebundenem bzw. adsorbiertem Wasser durch die breite Schwingungsbande der O-H-Valenzschwingungen überlagert.



---

Allerdings wird eine verbreiterte Schwingungsbande bei  $3036\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, welche auf N-H-Valenzschwingungen zurückzuführen ist. Durch eine Protonierung der Aminogruppe verschieben sich die entsprechenden N-H-Valenzschwingungsbanden zu niedrigeren Wellenzahlen. Die relativ hohe Intensität deutet auf einen erhöhten Anteil an protonierten Aminogruppen innerhalb des pLys-Films hin. Eine Protonierung ist durch vorhandenes Wasser in dem eingesetzten technischen Methanol oder aus der Luft adsorbierte Feuchtigkeit denkbar. Polymere Ketten aus pLys mit einem hohen Anteil an protonierten Aminogruppen (breite Schwingungsbande bei  $3047\text{ cm}^{-1}$ ) liegen hauptsächlich in einer Knäuelkonformation vor, während unprotonierte pLys Ketten bevorzugt als  $\alpha$ -Helix vorliegen.<sup>[257]</sup> Der Anteil an unprotonierten Aminogruppen und dem daraus resultierenden Anteil an  $\alpha$ -Helix Konformationen hängt in wässrigen Lösungen von dem pH Wert ab. So liegt der prozentuale Anteil an  $\alpha$ -Helices bei einem pH-Wert von 10.5 bei 92 %, während in einem pH-Wert Bereich zwischen 7 und 4.5 pLys ausschließlich als Knäuelkonformation vorliegt.<sup>[258]</sup>

Anhand der IR-spektroskopischen Untersuchungen können die in den REM-Aufnahmen beobachteten Strukturen eindeutig Polylysin-Ketten zugeordnet werden, welche überwiegend in einer  $\alpha$ -Helixstruktur vorliegen. Eine Umsetzung mit TMSI ermöglicht dabei die Entschützung des p-Z-Lys, ohne dass das Trägermaterial der PAOX-Membran angegriffen wird. Im Vergleich dazu sind im IR-Spektrum des p-Z-Lys (siehe Abbildung 47, oberes Spektrum) zwei weniger intensive, dafür schärfere Schwingungsbanden bei  $3064$  und  $3036\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Diese sind eindeutig den aromatischen C-H-Valenzschwingungen des Benzylringes der Z-Schutzgruppe zuzuordnen. Desweiteren zeigt nur das IR-Spektrum des p-Z-Lys-Derivates die charakteristische Carbonylschwingungsbande bei  $1694\text{ cm}^{-1}$ . Eine leichte Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen ist auf stärkere Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen. Anhand der Amid I Schwingungsbanden bei  $1651$  bzw.  $1650\text{ cm}^{-1}$  ist von einem hohen Anteil an  $\alpha$ -Helixstrukturen auszugehen. Allerdings weist im Falle des entschützten pLys eine schwache Schulter bei  $1628\text{ cm}^{-1}$  auch auf einen gewissen Anteil an  $\beta$ -Faltblattstrukturen hin (vgl. Kap. 4.2.5).<sup>[132]</sup> Die Schwingungsbanden bei  $1247$  und  $1135\text{ cm}^{-1}$  sind der asymmetrischen und symmetrischen C-O-Valenzschwingung zuzuordnen. Diese sind im Vergleich zu der pBzG funktionalisierten PAOX-Membran zu höheren Wellenzahlen verschoben (vgl. Abbildung 27, Kap. 4.2.2). Als Hinweis auf eine erfolgreiche Entschützung ist hierbei die Carbonylschwingungsbande bei  $1694\text{ cm}^{-1}$  heranzuziehen. Die Carbonylschwingungsbande ist nach der Umsetzung mit TMSI vollständig verschwunden (siehe Abbildung 47, unteres Spektrum). Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Kontaktwinkel-messungen, weshalb von einer erfolgreichen Entschützung ausgegangen werden kann. Allerdings wurden die IR-Spektren aufgrund der starken Absorption mit der Methode der Totalreflexion (ATR) aufgenommen, weshalb ein direkter Nachweis für die vollständige Entschützung des Polymerfilms innerhalb der Poren nur bedingt möglich ist. Eine teilweise Verstopfung der Poren durch das p-Z-Lys ist nicht auszuschließen, weshalb zusätzlich eine Funktionalisierung in einer verdünnten 25 mM Z-Lys-NCA Lösung durchgeführt wurde. Abbildung 48 zeigt die REM-Aufnahmen der externen Porenoberfläche, die Kontaktwinkel gegenüber Wasser und die REM-Aufnahmen der internen Porenoberfläche einer p-Z-Lys funktionalisierten PAOX-Membran, welche in einer 25 mM Z-Lys-NCA-Lösung (anstelle einer 100 mM Z-Lys-NCA-Lösung) funktionalisiert wurde. Die externe Porenoberfläche wurde hierbei vorsorglich mit einem dünnen Eisenoxidfilm passiviert.

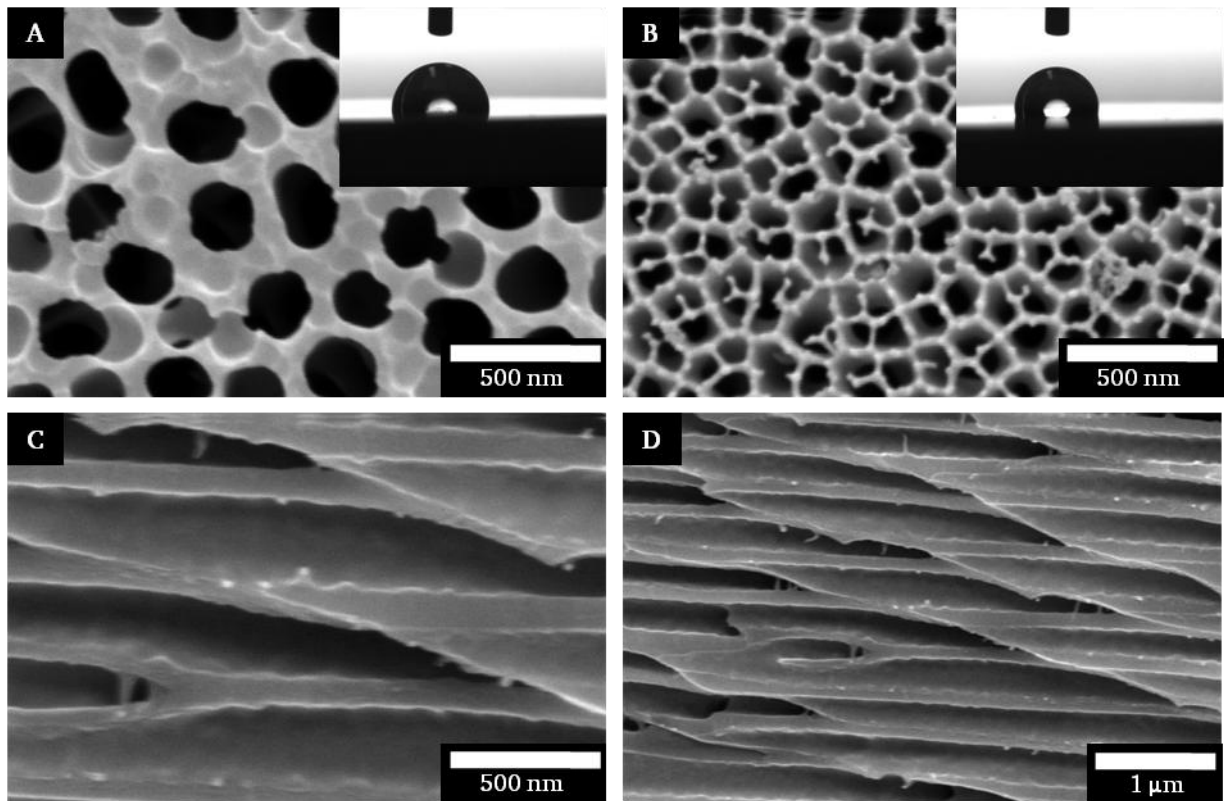


Abbildung 48: REM-Aufnahmen und Kontaktwinkel gegenüber Wasser der externen Porenoberflächen einer p-Z-Lys funktionalisierten PAOX-Membran (A und B) sowie REM-Aufnahmen der internen Porenoberfläche (C und D).

Es bildet sich aufgrund der Passivierung mit Eisenoxid kein erkennbarer Polymerfilm auf der externen Porenoberfläche der PAOX-Membran (vgl. Abbildung 15.A und B, Kap. 4.2.1) aus. Durch die erhöhten Kontaktwinkel gegenüber Wasser auf der externen Porenoberfläche lässt sich jedoch eine Beschichtung indirekt nachweisen. Im Poreninneren zeigen die REM-Aufnahmen hingegen einen deutlich erkennbaren Polymerfilm. Dieser weist im Vergleich zu der pBzG funktionalisierten PAOX-Membran (vgl. Abbildung 29.C und D, Kap. 4.2.2) ebenfalls eine relativ glatte und homogene Morphologie auf. Im Vergleich zu einer p-Z-Lys funktionalisierten PAOX-Membran, welche aus einer 100 mM Z-Lys-NCA-Lösung funktionalisiert wurde, sind kaum gewellte, in das Porenvolumen hereinragende Strukturen zu erkennen (vgl. Abbildung 45.C und D). Die IR-Spektren in Abbildung 49 zeigen eine p-Z-Lys funktionalisierte PAOX-Membran vor und nach der Entschüttung mit TMSI.



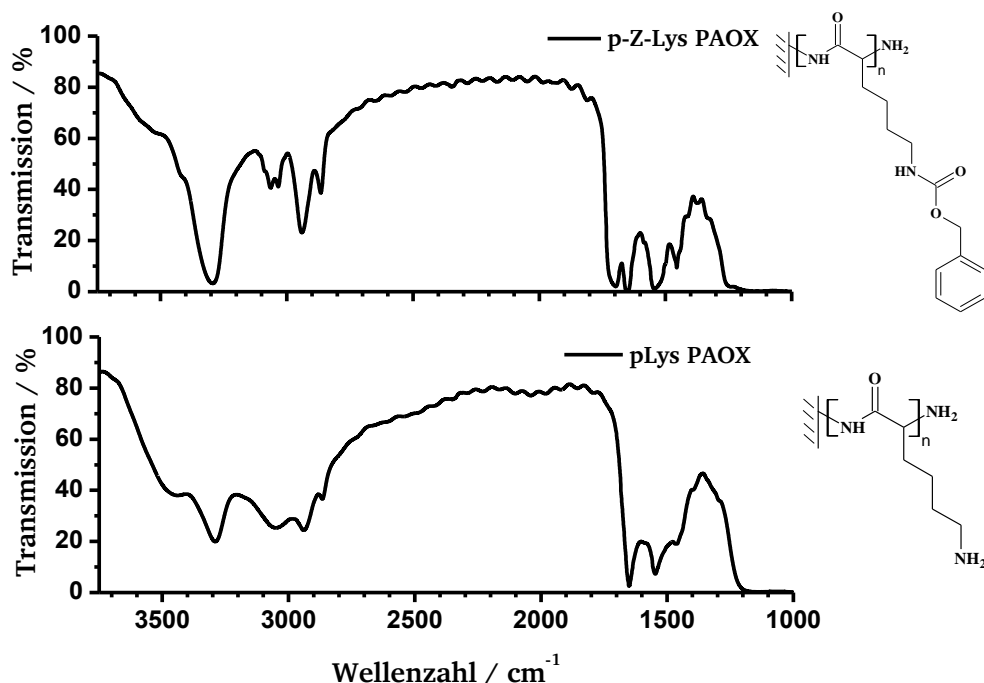


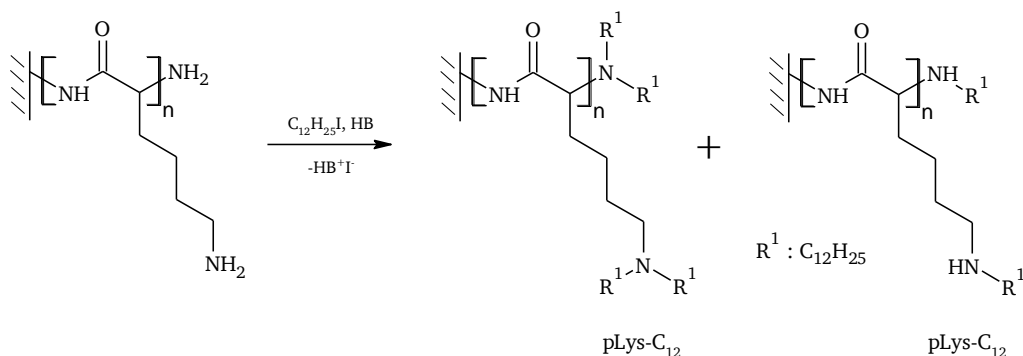
Abbildung 49: IR-Spektrum (Transmission) einer p-Z-Lys funktionalisierten (oberes Spektrum) sowie einer pLys funktionalisierten (unteres Spektrum) PAOX-Membran.

Das obere Spektrum zeigt die p-Z-Lys funktionalisierte PAOX-Membran vor der Umsetzung mit TMSI und das untere Spektrum die entsprechende PAOX-Membran danach. Ähnlich wie im Falle der PAOX-Membran, welche in einer 100 mM Z-Lys-NCA Lösung funktionalisiert wurde, verschwinden nach der Entschützung die charakteristischen Schwingungsbanden der Z-Schutzgruppe. Der geringere Funktionalisierungsgrad ermöglicht hierbei eine IR-spektroskopische Untersuchung per Transmission. Dadurch kann eine vollständige Entschützung auch innerhalb der Poren nachgewiesen werden. Eine leichte Abnahme der Intensität der Schwingungsbanden gegenüber dem IR-Spektrum, welches durch Transmission aufgenommen wurde, deutet auf eine zusätzliche Ablösung von ungebundenen Polymeren hin.

Der Protonierungsgrad des entschützten pLys-Films bzw. die positive Ladungsdichte auf der Porenoberfläche der funktionalisierten PAOX-Membran ist während der elektrodialytischen Messung pH-Wert abhängig. Dabei ist davon auszugehen, dass bei gegebenem pH-Wert zwischen 10.74 und 11.70 (siehe Abbildung 13 und Abbildung 14, Kap. 4.1) die Aminogruppen des pLys hauptsächlich in deprotonierter Form vorliegen. Der  $pK_s$ -Wert der  $\epsilon$ -Aminogruppe des Lysins beträgt 10.5.<sup>[259]</sup> Eine möglichst pH-Wert unabhängige, positive Oberflächenladungsdichte wird in den folgenden Kapiteln 4.2.7 bis 4.2.9 durch eine Derivatisierung der Aminogruppe des pLys untersucht.

#### 4.2.7 Umsetzung der mit Polylys in funktionalisierten PAOX-Membranen mit 1-Ioddodecan

In Bezug auf eine Anionenselektivität der PAOX-Membranen wird untersucht, ob sich durch eine Derivatisierung der freien Aminogruppen der pLys funktionalisierten PAOX-Membran, positive Ladungsgruppen darstellen lassen, welche bei erhöhten pH-Werten nicht deprotoniert werden und somit die positive Ladung beibehalten. Durch eine Alkylierung der Aminogruppen mit Halogenalkanen lassen sich wesentlich stärker basische tertiäre Amine oder sogar quartäre Ammoniumfunktionalitäten darstellen. Für die elektrodialytischen Untersuchungen werden nur die in 100 mM Z-Lys-NCA Lösung funktionalisierten PAOX-Membranen verwendet (siehe Kap. 4.2.6). Durch den sehr hohen Funktionalisierungsgrad sowie einer etwaigen Ausbildung eines Hydrogels innerhalb der PAOX-Membranen während den elektrodialytischen Messungen könnte die Porengröße extrem verkleinert werden und somit einen positiven Einfluss auf die Größen- und Ionenselektivität bewirken. Die Umsetzung der pLys funktionalisierten PAOX-Membranen mit 1-Ioddodecan ( $C_{12}I$ ) erfolgt bei 100 °C mit einem leichten Überschuss an N,N-Diisopropylethylamin (Hünig-Base, HB) für 18 h. Aufgrund der sterischen Hinderung ist im Nachhinein von einer einfachen bzw. zweifachen Substitution auszugehen. Reaktionsschema 9 zeigt die schematische Umsetzung einer pLys funktionalisierten PAOX-Membran mit 1-Ioddodecan.



Reaktionsschema 9: Umsetzung einer pLys funktionalisierten PAOX-Membran mit 1-Ioddodecan.

In Abbildung 50 sind REM-Aufnahmen der externen Porenoberfläche, die Kontaktwinkel gegenüber Wasser und die REM-Aufnahmen der internen Porenoberfläche einer pLys- $C_{12}$  funktionalisierten PAOX-Membran gezeigt. Dabei wurde die externe Porenoberfläche der PAOX-Membran analog zur pBzG funktionalisierten PAOX-Membran zuvor mit einer dünnen Eisenoxidschicht passiviert (vgl. Kap. 4.2.2).

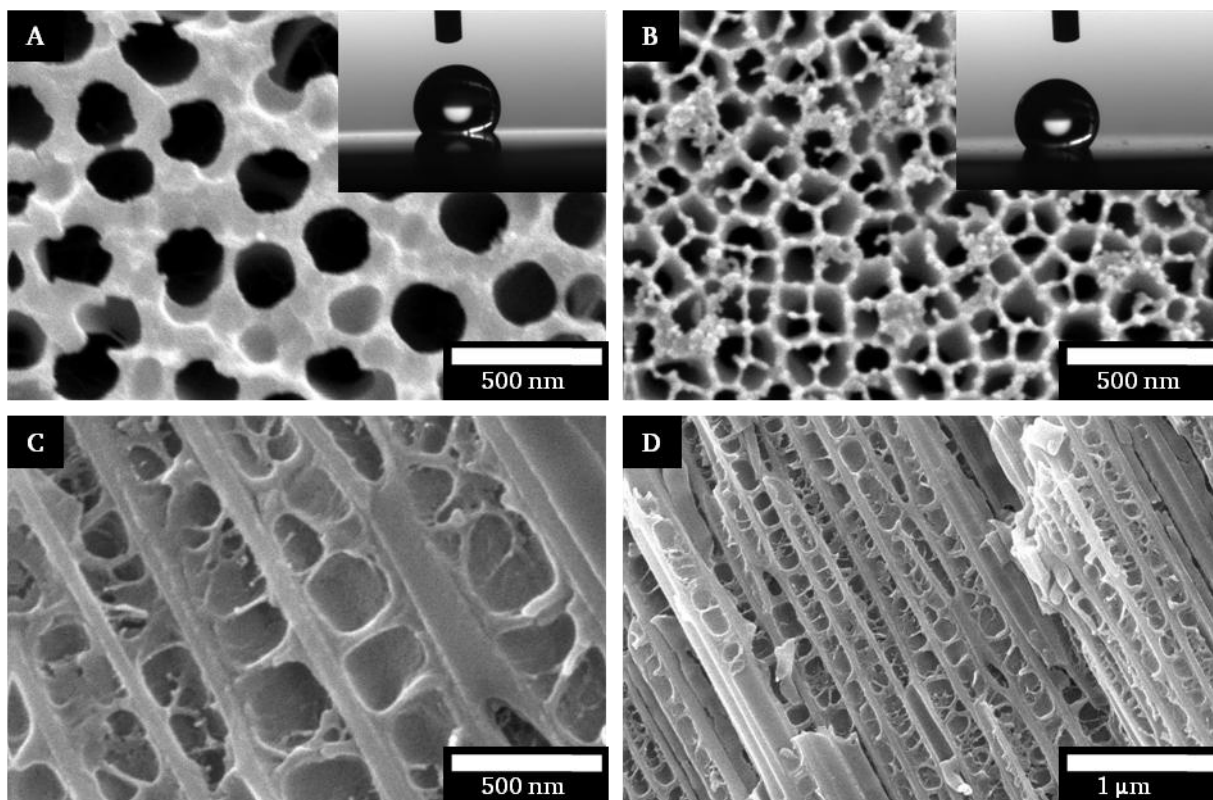


Abbildung 50: REM-Aufnahmen und Kontaktwinkel gegenüber Wasser der externen Porenoberflächen einer p-Lys-C12 funktionalisierten PAOX-Membran (A und B) sowie REM-Aufnahmen der internen Porenoberfläche (C und D).

Die Abbildung 50.A und B zeigen die externe Porenoberfläche der pLys funktionalisierten PAOX-Membran nach der Umsetzung mit 1-Ioddodecan. Durch die Passivierung ist strukturell kein Unterschied durch die Funktionalisierungen (pLys und pLys-C<sub>12</sub>) erkennbar. Allerdings sind die gemessenen Kontaktwinkel im Vergleich zur pLys funktionalisierten PAOX Membran (vgl. Abbildung 46.C, Kap. 4.2.6) mit Werten von 132.8 und 123.1 ° deutlich erhöht und belegen eine starke Hydrophobisierung der Porenoberfläche. Im Vergleich zur pLys funktionalisierten PAOX-Membran sind innerhalb der Poren teilweise stärkere Polymerstrukturen zu erkennen (vgl. Abbildung 46.D, Kap. 4.2.6). Mit der Alkylierung der Aminogruppe mit 1-Ioddodecan geht offensichtlich eine leichte Massen- bzw. Volumenzunahme des Polymerfilms einher. Die gewellten Strukturen, wie sie bei den pLys funktionalisierten PAOX-Membranen beobachtet werden, sind aufgrund der Volumenexpansion nur noch vereinzelt vorhanden. Aufgrund der Volumenexpansion durch die Substitution muss allerdings davon ausgegangen werden, dass die Poren mit zunehmender Reaktionszeit verstopfen. Eine bereits zuvor vorliegende Verstopfung der pLys-PAOX-Membranen kann trotz passivierter Porenoberfläche ebenfalls nicht ausgeschlossen werden. Beides hätte keine oder nur eine unvollständige Umsetzung des p-Lys-Polymerfilms innerhalb des Porenvolumens zur Folge.

In Abbildung 51 sind IR-Spektren von zwei unterschiedlichen pLys-C<sub>12</sub> funktionalisierten PAOX-Membranen gezeigt, wobei das obere IR-Spektrum eine PAOX-Membran, welche in einer 25 mM Z-Lys-NCA Lösung vorfunktionalisiert wurde (vgl. Abbildung 49, Kap. 4.2.6) und

das untere IR-Spektrum eine PAOX-Membran, welche in einer 100 mM Z-Lys-NCA Lösung vorfunktionalisiert wurde (vgl. Abbildung 47., Kap. 4.2.6), zeigt.

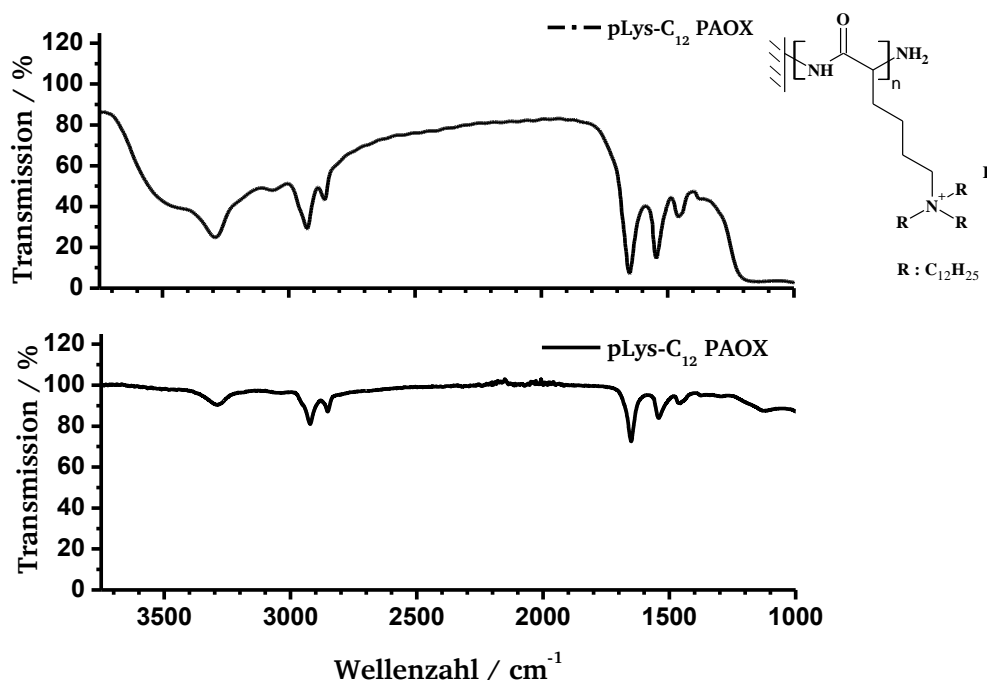


Abbildung 51: IR-Spektrum einer pLys-C<sub>12</sub> funktionalisierten PAOX-Membran anhand IR-Transmission (oberes Spektrum) sowie anhand Totalreflexion (unteres Spektrum).

Die breite Schwingungsbanden des oberen IR-Spektrums im Bereich zwischen 3500 und 3300 cm<sup>-1</sup> ist auf die Eigenabsorption der Aluminiumoxidmembran zurückzuführen (siehe Abbildung 16, Kap. 4.2.1). Im Vergleich zur der pLys funktionalisierten PAOX-Membran (vgl. Abbildung 49, Kap. 4.2.6) ist die N-H-Schwingungsbande der protonierten Aminogruppe in ihrer Intensität deutlich vermindert und gleichzeitig zu etwas höheren Wellenzahlen bei 3066 cm<sup>-1</sup> verschoben. Zudem ist die Schwingungsbande durch verminderte Wasserstoffbrückenbindungen etwas schärfer ausgeprägt. Die Beobachtung dieser Schwingungsbande lässt auf eine unvollständige Umsetzung der freien Aminogruppen des pLys schließen. Trotz Passivierung der externen Porenoberfläche zeigt das untere IR-Spektrum, welches mit der Messmethode der Totalreflexion (ATR) aufgenommen wurde, ebenfalls deutlich erkennbare Schwingungsbanden. Neben den charakteristischen Amidschwingungsbanden bei 3292, 1651 und 1545 cm<sup>-1</sup> zeigen die beiden IR-Spektren auch intensive C-H-Valenzschwingungsbanden knapp unterhalb von 3000 cm<sup>-1</sup>. Die Schwingungsbande bei 2927 cm<sup>-1</sup> ist den Methylengruppen und die Schwingungsbande bei 2858 cm<sup>-1</sup> der endständigen Methylgruppe des Dodecylrestes zuzuordnen. Desweiteren hätte eine vollständige Alkylierung höchstwahrscheinlich eine deutlich höhere Intensivierung der C-H-Valenz- und Deformationsschwingungsbanden bei 2927, 2858 und 1458 cm<sup>-1</sup> zur Folge. Protonierte Aminogruppen sind nicht nukleophil und gehen keine Alkylierungsreaktionen ein. Deprotonierte Aminogruppen hingegen reagieren sehr schnell mit entsprechenden Halogenalkanen. Dabei müssen u. U. auch sterische Effekte berücksichtigt werden. Lässt man die sterischen Effekte außer Sicht, nimmt die Nukleophilie der Aminogruppe mit zunehmendem Alkylierungsgrad zu, so dass die Alkylierung stets glatt zu dem quartären

Ammoniumderivat der Form  $\text{NR}_4^+ + \text{X}^-$  verlaufen sollte. Salze von sekundären und tertiären Aminen der Form  $\text{R}_2\text{NH}_2^+ + \text{X}^-$  und  $\text{R}_3\text{NH}^+ + \text{X}^-$  zeigen charakteristische NH-Valenzschwingungsbanden im Wellenzahlenbereich zwischen 2700 bis 2250  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>[217]</sup> Diese sollten allerdings aufgrund der überschüssigen Hünig-Base nicht vorliegen. IR-Schwingungsbanden, welche auf die Anwesenheit des entstandenen Hydrojodids der Hünig-Base hinweisen würden, werden hierbei nicht beobachtet. Daher kann davon ausgegangen werden, dass im Falle der PAOX-Membran, welche in einer 25 mM Z-Lys-NCA Lösung vorfunktionalisiert wurde, kein Hydrojodid in den Poren eingeschlossen wurde. Ein direkter Nachweis einer vollständigen Umsetzung im Falle der PAOX-Membranen, welche in einer 100 mM Z-Lys-NCA Lösung vorfunktionalisiert wurden, ist mit den gegebenen Analysemethoden nicht möglich. Daher sollen elektrodialytische Messungen zusätzliche Hinweise auf eine etwaige pLys-C<sub>12</sub> Funktionalisierung geben und eine vollständige Umsetzung indirekt nachweisen.

In Abbildung 52 ist die elektrodialytische Messung einer pLys-C<sub>12</sub> funktionalisierten PAOX-Membran gezeigt, welche in einer 100 mM Z-Lys-NCA Lösung vorfunktionalisiert wurde. Die Donorkammerlösung beinhaltet zu Beginn der Messung eine 150 mM Argininlösung. Diese wird nach 60 Minuten gegen eine 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäurelösung ausgetauscht. Die angelegte Spannung während der gesamten Messung beträgt 20 Volt.

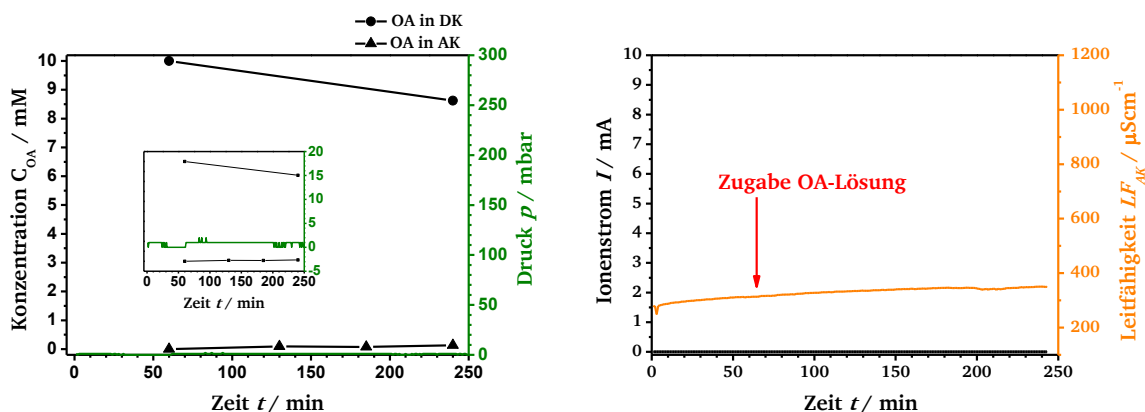


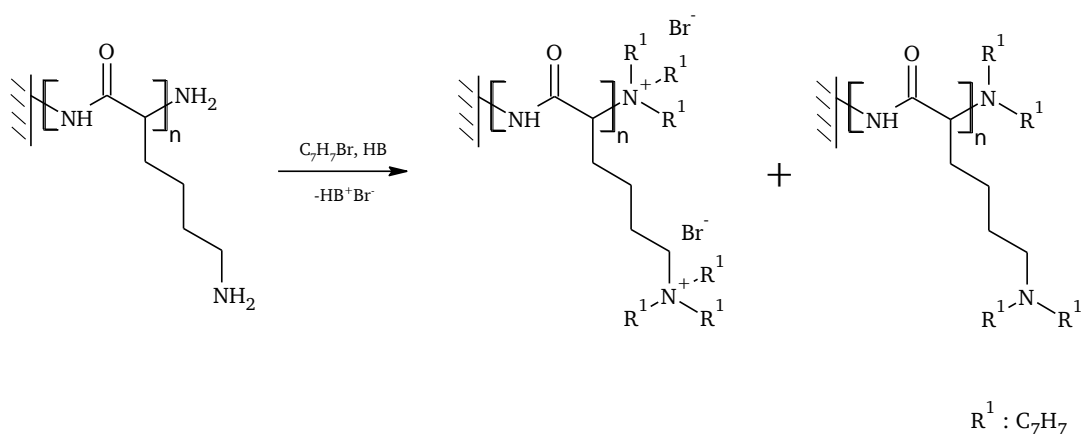
Abbildung 52: Elektrodialytische Messung einer pLys-C<sub>12</sub> funktionalisierten PAOX-Membran. Auftragung der Oleationenkonzentration und des Druckes in der DK gegen die Messzeit (links). Auftragung des Ionenstroms sowie der Leitfähigkeit der Akzeptorkammerlösung gegen die Messzeit (rechts). Mit 150 mM Argininlösung als AK-Lösung und 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäurelösung als DK-Lösung sowie einer angelegten Spannung von 20 Volt.

Die Messung erfolgt analog zu den vorher gezeigten Messungen. Ähnlich der Messung einer pBzG funktionalisierten PAOX-Membran (vgl. Abbildung 28, Kap. 4.2.2) wird während der gesamten Messung kein relevanter Ionenstrom beobachtet. Offensichtlich werden die Poren durch das hydrophobe Polymer verstopft, sodass keine wässrigen Pseudophasen (siehe Abbildung 6, Kap. 3.5) durch die PAOX-Membran ausgebildet werden können, welche einen effektiven Ionentransport ermöglichen würden. Dementsprechend findet kein Oleationen-transport in die Akzeptorkammer statt. Die Abnahme der Oleationenkonzentration in der Donorkammer ist lediglich auf eine Adsorption an der hydrophoben Membranoberfläche zurückzuführen. Eine Gelbildung, wie sie im weiteren Verlauf dieser Arbeit dargestellten Messungen auftritt, wird hierbei nicht beobachtet.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass eine pLys funktionalisierten PAOX-Membran, welche ursprünglich in einer 100 mM p-Z-Lys Lösung funktionalisiert wurde, nach einer Umsetzung mit 1-Ioddodecan verstopft. Inwieweit die Verstopfung der Poren durch die Umsetzung mit dem 1-Ioddodecan oder bereits durch die p-Lys-Funktionalisierung verursacht wird, bleibt hierbei noch unklar. Eine Umsetzung der pLys funktionalisierten PAOX-Membranen mit dem Alkylierungsreagenz Benzylbromid kann diesbezüglich weitere Hinweise liefern.

#### 4.2.8 Umsetzung der mit Polylysin-funktionalisierten PAOX-Membranen mit Benzylbromid

Die Umsetzung der pLys-funktionalisierten PAOX-Membranen erfolgt dabei analog zur Alkylierung mit 1-Ioddodecan (siehe Kap. 4.2.7). Aufgrund der im Nachhinein gemachten Beobachtungen, wie der Entnetzung während der elektrodialytischen Messung (siehe Abbildung 55) und der IR-spektroskopischen Untersuchung nach der elektrodialytischen Messung (siehe Abbildung 99.C., Kap. 4.3.9) ist von einer Quaternisierung sowie einer zweifachen Substitution der Aminogruppe auszugehen. Reaktionsschema 10 zeigt die Umsetzung der pLys funktionalisierten PAOX-Membran mit Benzylbromid.



Reaktionsschema 10: Umsetzung einer pLys funktionalisierten PAOX-Membran mit Benzylbromid.

Abbildung 53 zeigt die REM-Aufnahmen der externen Porenoberfläche, die Kontaktwinkel gegenüber Wasser und die REM-Aufnahmen der internen Porenoberfläche einer pLys-Benzyl funktionalisierten PAOX-Membran. Hierbei wurde die Porenoberfläche der PAOX-Membran zuvor mit einer dünnen Eisenoxidschicht passiviert.



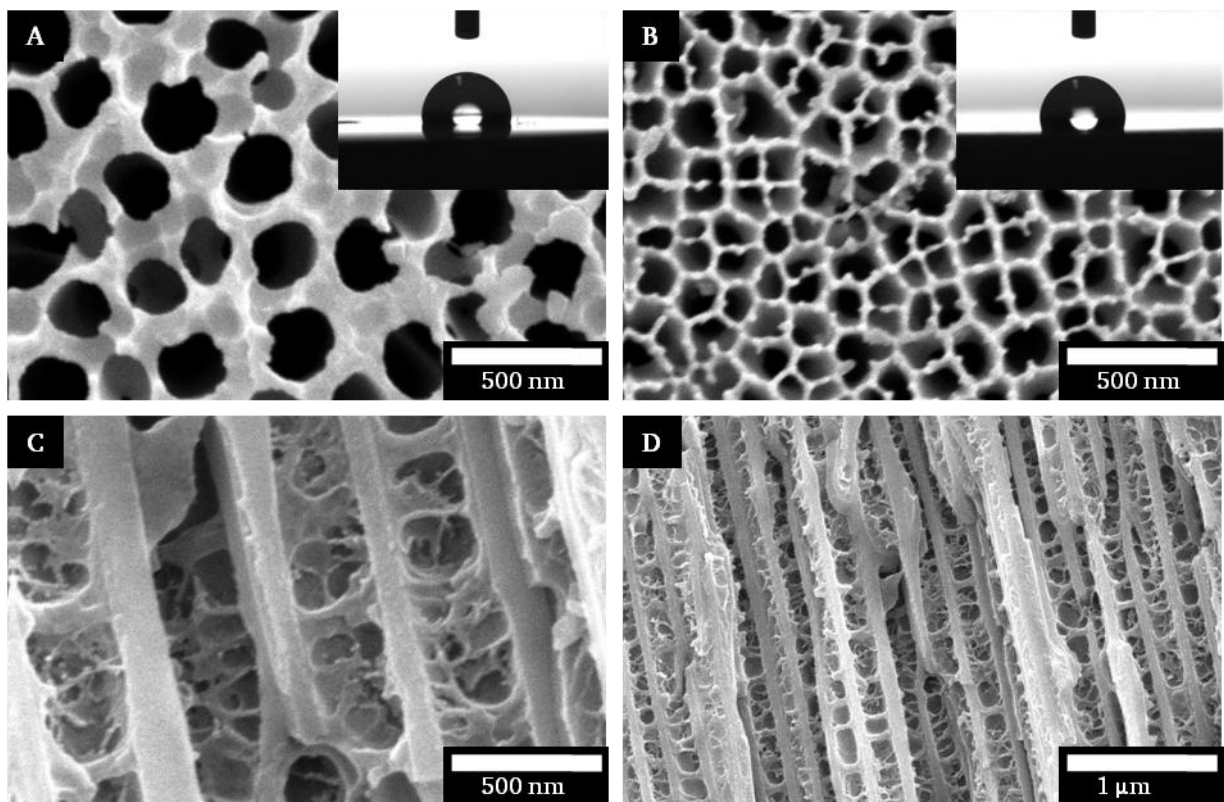


Abbildung 53: REM-Aufnahmen und Kontaktwinkel gegenüber Wasser der externen Porenoberflächen einer p-Lys-Benzyl funktionalisierten PAOX-Membran (A und B) sowie REM-Aufnahmen der internen Porenoberfläche (C und D).

Auch hier bleiben die Poren an der externen Porenoberfläche durch die Passivierung geöffnet (siehe Abbildung 53.A und B). Dabei sind die Kontaktwinkel gegenüber Wasser mit Werten von 61.1 und 56.1° im Vergleich zu den pLys-C<sub>12</sub> funktionalisierten PAOX-Membran deutlich vermindert (vgl. Abbildung 50.A und B, Kap. 4.2.7). Demnach ist die Porenoberfläche der pLys-Benzyl-PAOX-Membranen sogar leicht hydrophil. Das Poreninnere zeigt einen stark ausgeprägten Polymerfilm. Die wogenartigen Strukturen, welche im Falle der pLys funktionalisierten PAOX-Membran beobachtet werden, sind stark heterogen verzerrt und weisen nach der Umsetzung mit Benzylbromid eine ungleichmäßigere Morphologie auf. Einen qualitativen Nachweis der Funktionalisierung liefern IR-spektroskopische Untersuchungen. In Abbildung 54 sind IR-Spektren von zwei unterschiedlichen pLys-Benzyl funktionalisierten PAOX-Membranen gezeigt, wobei das obere IR-Spektrum eine PAOX-Membran zeigt, welche in einer 25 mM Z-Lys-NCA Lösung vorfunktionalisiert wurde (vgl. Abbildung 49, Kap. 4.2.6) und das untere IR-Spektrum eine PAOX-Membran zeigt, welche in einer 100 mM Z-Lys-NCA Lösung vorfunktionalisiert wurde (vgl. Abbildung 47, Kap. 4.2.6). Die externen Porenoberflächen wurden hierbei zuvor mit einer dünnen Eisenoxidschicht passiviert.

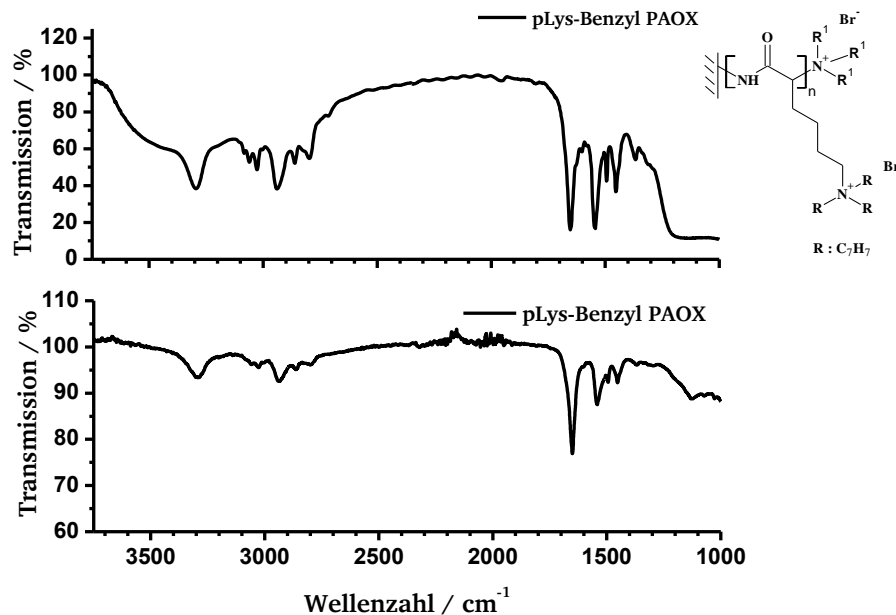


Abbildung 54: : IR-Spektrum einer pLys-Benzyl funktionalisierten PAOX-Membran per IR-Transmission (oberes Spektrum) sowie per Totalreflexion (unteres Spektrum).

Trotz passivierter externer Porenoberfläche zeigt das untere IR-Spektrum deutliche Schwingungsbanden des angebundenen Polymers. Im Falle der IR-spektroskopischen Messung anhand Totalreflexion ist die Eindringtiefe der evaneszenten Welle wellenlängenabhängig und beträgt wenige Mikrometer. Beide IR-Spektren zeigen neben den charakteristischen Amidbanden des Polymerrückgrats auch Schwingungsbanden, welche den aromatischen Seitengruppen zugeordnet werden können. So können die Schwingungsbanden bei 3083, 3061 und 3027  $\text{cm}^{-1}$  den aromatischen CH-Valenzschwingungen des Benzylrestes zugeordnet werden. Die Schwingungsbanden bei 2940, 2862 und 2798  $\text{cm}^{-1}$  sind auf die CH-Valenzschwingungen der Methylengruppen bzw. der Methylgruppe zurückzuführen. Wobei die Schwingungsbande bei 2798  $\text{cm}^{-1}$  relativ intensiv ist und der aliphatischen Methylengruppe des Benzylrestes zugeordnet werden kann. Darüberhinaus sind im Wellenzahlenbereich zwischen 2700 bis 2250  $\text{cm}^{-1}$  keine NH-Valenzschwingungsbanden erkennbar, welche sekundären oder tertiären Ammoniumsalzen zugeordnet werden könnten (siehe Kap. 4.2.7). Demnach liegen keine Ammoniumjodidverbindungen vor. Die Schwingungsbanden bei 1453 bzw. 1367  $\text{cm}^{-1}$  gehen auf die CH-Deformationsschwingungen der Methylene- bzw. der Methylgruppe und die Schwingungsbanden bei 1602 bzw. 1494  $\text{cm}^{-1}$  auf die C=C Valenzschwingungen der Benzylgruppe zurück. Inwieweit eine vollständige Funktionalisierung innerhalb der Poren einer pLys funktionalisierten PAOX-Membran, welche ursprünglich aus einer 100 mM Z-Lys-NCA-Lösung funktionalisiert wurde, sattfindet kann anhand der IR-Spektren nicht eindeutig nachvollzogen werden.

Elektrodialytische Messungen können diesbezüglich zusätzlich Hinweise liefern. In Abbildung 55 ist die elektrodialytische Messung einer pLys-Benzyl funktionalisierten PAOX-Membran, welche in einer 100 mM Z-Lys-NCA Lösung vorfunktionalisiert wurde, gezeigt. Die Donorkammerlösung beinhaltet zu Beginn der Messung eine 150 mM Argininlösung. Diese wird nach 60 Minuten gegen eine 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäurelösung ausgetauscht. Die angelegte Spannung beträgt während der gesamten Messung 20 Volt.

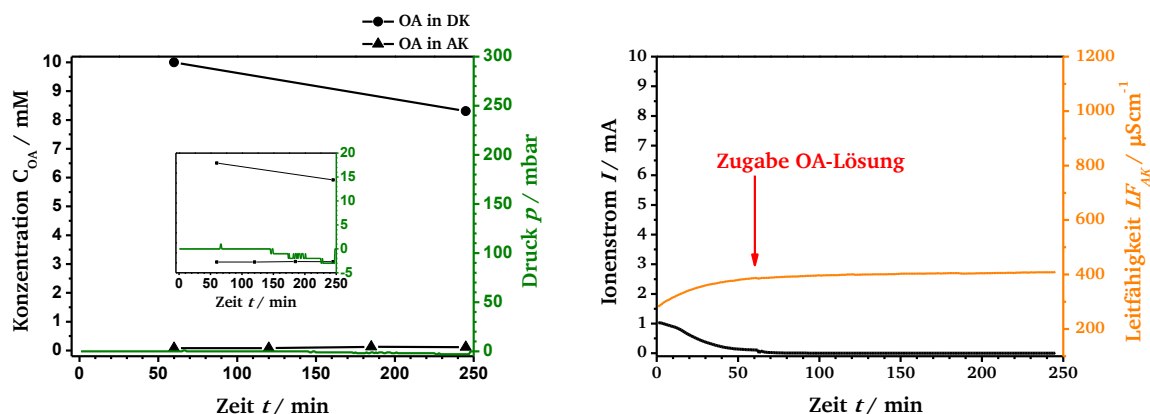
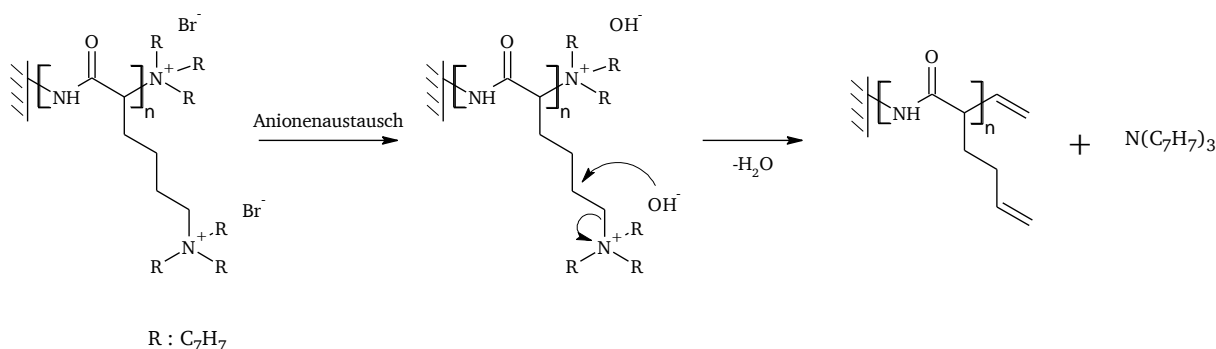


Abbildung 55: Elektrodialytische Messung einer pLys-Benzyl funktionalisierten PAOX-Membran. Auftragung der Oleationenkonzentration und des Druckes in der DK gegen die Messzeit (links). Auftragung des Ionenstroms sowie der Leitfähigkeit der Akzeptorkammerlösung gegen die Messzeit (rechts). Mit 150 mM Argininlösung als AK-Lösung und 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäurelösung als DK-Lösung sowie einer angelegten Spannung von 20 Volt.

Im Gegensatz zur Messung einer pLys- $C_{12}$  funktionalisierten PAOX-Membran (vgl. Abbildung 52, Kap. 4.2.7) liegt zu Beginn der Messung mit 1.03 mA ein hoher Wert des Ionenstroms vor. Dieser sinkt aber im weiteren Verlauf innerhalb von 50 Minuten auf etwa ein Zehntel des Anfangswertes ab. Nach Austausch der Donorkammerlösung sinkt dieser Wert in Anwesenheit von Oleationen auf nahezu Null. Offensichtlich findet während der elektrodialytischen Messung auch ohne Oleationen eine allmähliche Entnetzung der Porenoberfläche der funktionalisierten PAOX-Membran bzw. des Polymerfilms auf der Membranoberfläche statt. Die Abnahme der Oleationenkonzentration in der Donorkammer nach Zugabe der 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäurelösung ist auf eine Adsorption an die Porenoberfläche zurückzuführen. Im Verlaufe der Messung wird kein Oleat in die Akzeptorkammer transportiert. Im Falle einer etwaigen Quaternisierung könnte möglicherweise bereits unter gegebenen Anfangsbedingungen eine Eliminierungsreaktion nach Hofmann stattfinden (siehe Reaktionsschema 11).<sup>[260]</sup>



Reaktionsschema 11: Vermuteter Eliminierungsprozess innerhalb des Polymerfilms einer pBzG-Benzyl funktionalisierten PAOX-Membran während den elektrodialytischen Messungen.

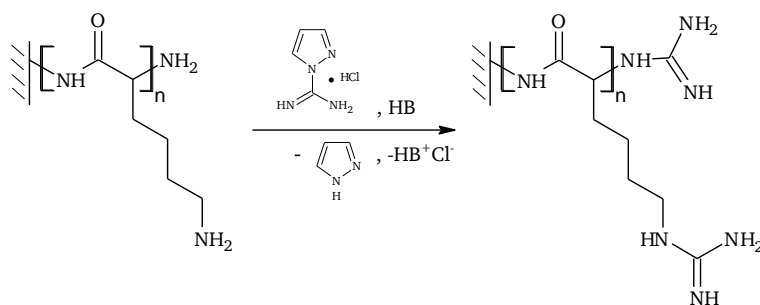
Demnach werden in der alkalischen Lösung die Bromidionen zunehmend durch Hydroxidionen ausgetauscht. Das Hydroxidion kann ein  $\beta$ -Wasserstoffatom der Seitenkette des Polypeptides nukleophil angreifen und durch eine Umlagerung das entsprechenden Alken und Tribenzylamin eliminieren. Die daraus resultierende Hydrophobisierung könnte durch eine Fällung des Polymers die Poren verstopfen und damit die leitenden Kanäle verschließen

(siehe Abbildung 6, Kap. 3.5). Im Falle protonierter sekundärer oder tertiärer Amine könnte die einsetzende Deprotonierung eine entsprechende Hydrophobisierung verursachen. Die Anteile der entsprechenden Hydrobromide in der pLys-Benzyl funktionalisierten PAOX-Membran wäre allerdings nicht von Bedeutung, da in den IR-spektroskopischen Untersuchungen keine entsprechenden Schwingungsbanden beobachtet werden (siehe Abbildung 54). Deshalb ist hierbei von einer Hofmann-Eliminierung durch die alkalische Argininlösung auszugehen.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die pBzG funktionalisierten PAOX-Membranen primär nicht durch die beobachteten Polymerstrukturen verstopft sind und somit die Ausbildung von leitenden Kanälen während den elektrodialytischen Messungen grundsätzlich ermöglichen. Der ausbleibende EOF in Richtung Donorkammer bei anfänglichem Ionenstrom weist auf eine Hydrogel aus pLys-Benzyl-Polymeren hin, welches leitende Kanäle ausbildet und somit einen Ionenstrom zulässt. Durch die geringe Porengröße des Hydrogels wird der EOF erfolgreich unterdrückt (siehe Abbildung 10, Kap. 3.7). Allerdings führt eine allmähliche Hydrophobisierung durch eine vermutete Eliminierungsreaktion zu einer Dehydratation und damit zu einer Verstopfung der Membran.

#### 4.2.9 Umsetzung der mit Polylys funktionalisierten PAOX-Membranen mit Pyrazol-1-carboxamidinmonohydrochlorid

Eine weitere Methode, positive Ladungsgruppen bei höheren pH-Werten beizubehalten, ist die Basizität der funktionellen Gruppen deutlich zu erhöhen. Die Basizität eines Guanidin-Grundgerüsts beispielsweise ist aufgrund der mesomeren Stabilisierung der positiven Ladung deutlich erhöht. So weist die Guanidinygruppe des Arginins ein  $pK_s$ -Wert von 12.5 auf, während die Aminogruppe des Lysins lediglich ein  $pK_s$ -Wert von 10.5 aufweist.<sup>[259]</sup> Durch eine Umsetzung der pLys funktionalisierten PAOX-Membran mit Pyrazol-1-carboxamidinmonohydrochlorid soll eine Guanidinyfunktionalität dargestellt werden.<sup>[261]</sup> Dazu wird eine pLys funktionalisierte PAOX-Membran mit Pyrazol-1-carboxamidinmonohydrochlorid in Gegenwart eines geringen Überschusses an N,N-Diisopropylethylamin (Hünig-Base, HB) in DMF bei 100 °C umgesetzt. In Reaktionsschema 12 ist die Umsetzung einer pLys funktionalisierten PAOX-Membran mit Pyrazol-1-carboxamidinmonohydrochlorid schematisch dargestellt.



Reaktionsschema 12: Umsetzung einer pLys funktionalisierten PAOX-Membran mit Pyrazol-1-carboxamidinmonohydrochlorid.

In Abbildung 56 sind REM-Aufnahmen der externen Porenoberfläche, die Kontaktwinkel gegenüber Wasser sowie REM-Aufnahmen der internen Porenoberfläche einer pLys-Guanidinyll funktionalisierten PAOX-Membran gezeigt. In diesem Fall wurde die externe Porenoberfläche der PAOX-Membran nicht mit einer dünnen Eisenoxidschicht passiviert.

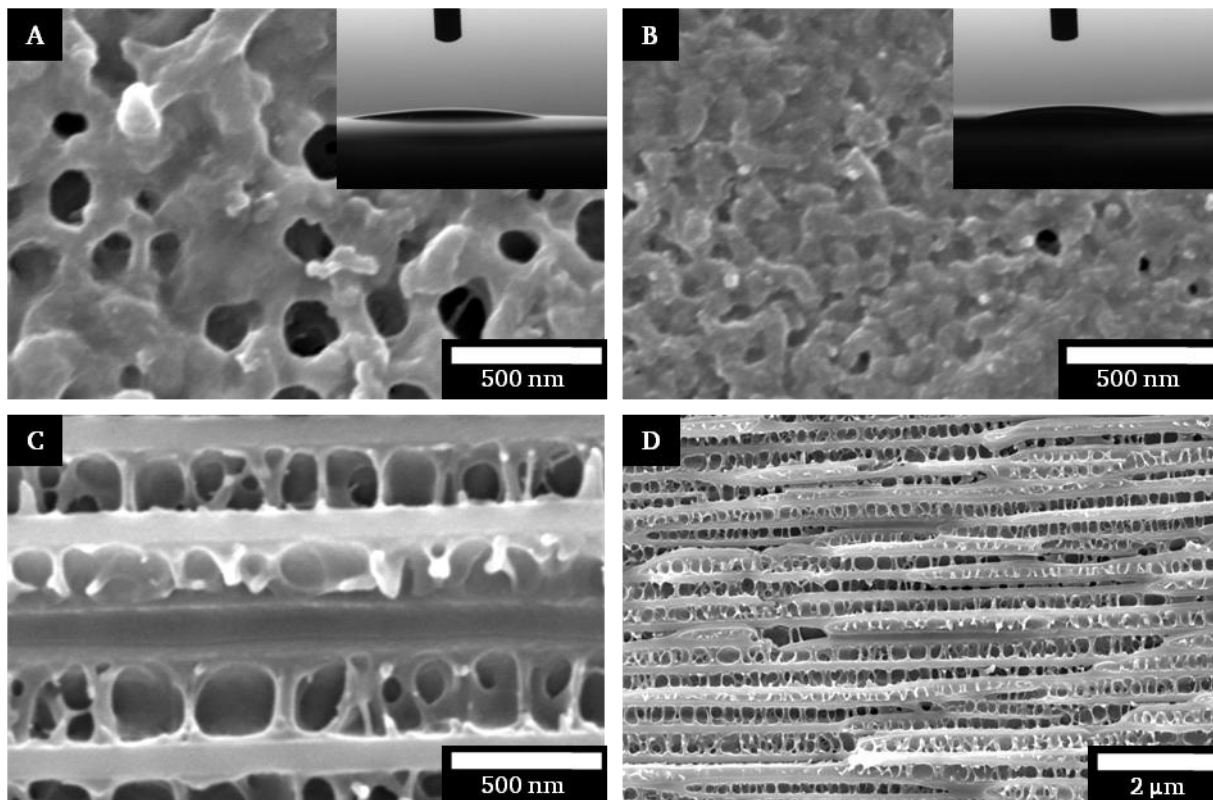


Abbildung 56: REM-Aufnahmen und Kontaktwinkel gegenüber Wasser der externen Porenoberflächen einer pLys-Guanidinyll funktionalisierten PAOX-Membran (A und B) sowie REM-Aufnahmen der internen Porenoberfläche (C und D).

Die Abbildung 56 zeigt im Vergleich zu der pLys funktionalisierten PAOX-Membran (vgl. Abbildung 46.C und D, Kap. 4.2.6) keinen signifikanten Unterschied in Bezug auf die Morphologie des beobachteten Polymerfilms. Sowohl die Morphologien des Polymerfilms auf der externen als auch auf der internen Porenoberfläche weisen im Vergleich zur pLys funktionalisierten PAOX-Membran eine sehr hohe Ähnlichkeit auf. Die Porenoberfläche besitzt zudem einen stark hydrophilen Charakter, wobei die Kontaktwinkel gegenüber Wasser im Vergleich zur pLys funktionalisierten Membran nur unwesentlich verringert sind (vgl. Abbildung 46.C, Kap. 4.2.6). Die Massenzunahme des pLys beträgt nach einer quantitativen Umsetzung mit Pyrazol-1-carboxamidinmonohydrochlorid theoretisch 33 % (Guanidinyll-Form). Eine Massenzunahme bzw. eine erkennbare Volumenexpansion kann anhand der REM-Aufnahmen jedoch nicht festgestellt werden. Eine teilweise Ablösung von pLys- bzw. pLys-Guanidinyll-Ketten durch die Reaktionsbedingungen während der Umsetzung mit Pyrazol-1-carboxamidinmono-hydrochlorid in DMF ist hierbei nicht auszuschließen. Für einen qualitativen Nachweis werden entsprechende IR-Spektren aufgenommen. Die in Abbildung 57 dargestellten IR-Spektren zeigen zwei unterschiedliche pLys funktionalisierte PAOX-Membran nach der Umsetzung mit Pyrazol-1-carboxamidinmonohydrochlorid, wobei das obere IR-Spektrum eine in 25 mM Z-Lys-NCA Lösung vorfunktionalisierte PAOX-Membran und das



untere Spektrum eine in 100 mM Z-Lys-NCA Lösung vorfunktionalisierte PAOX-Membran nach der Derivatisierung zeigt.

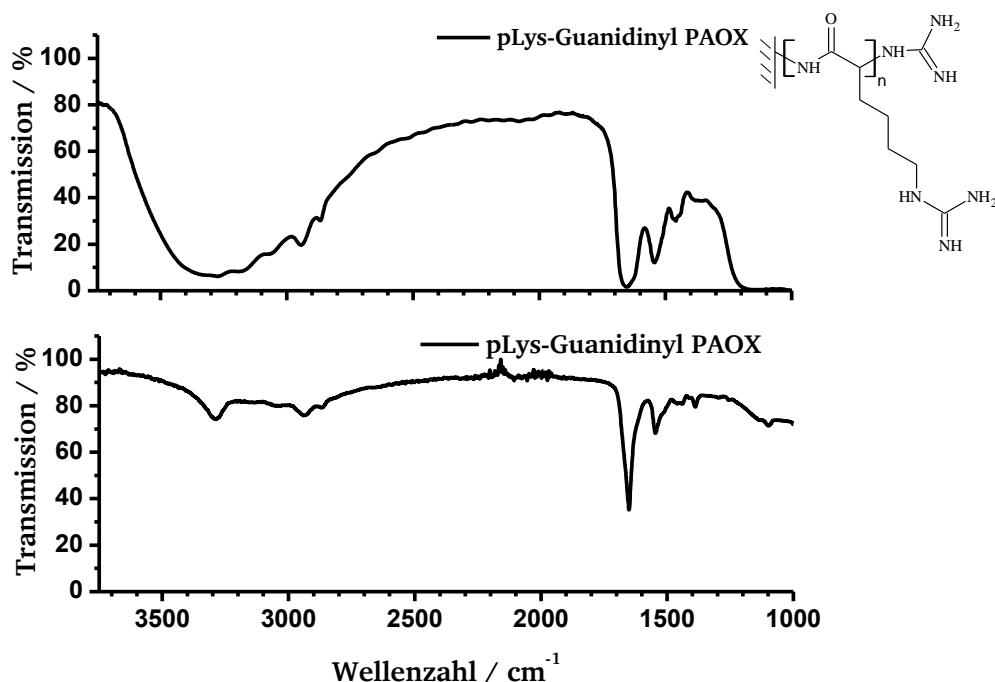


Abbildung 57: IR-Spektrum einer pLys-Guanidinylierten PAOX-Membran per IR-Transmission (oberes Spektrum) sowie per Totalreflexion (unteres Spektrum).

Die IR-spektroskopische Unterscheidung zwischen protonierten Amino- und Guanidinyli-funktionalitäten in den Seitengruppen eines Polypeptidrückgrats wird durch eine starke Verbreiterung der Schwingungsbanden erschwert. Aufgrund von starken Wasserstoffbrückenbindungen und teilweiser Überlagerung von N-H und O-H-Schwingungsbanden, sind einzelne N-H-Schwingungsbanden schwer zuzuordnen. Das obere IR-Spektrum zeigt im Vergleich zu einer unbeschichteten PAOX-Membran (vgl. Abbildung 16, Kap. 4.2.1) eine Intensivierung sowie eine zusätzliche Verbreiterung der Schwingungsbanden im Wellenzahlenbereich zwischen 3600 und 3000  $\text{cm}^{-1}$ . Dies weist auf einen hohen Anteil an Wasserstoffbrückenbindungen hin und ist zusätzlich auf die entsprechenden Guanidinyli- bzw. Guanidiniumgruppen zurückzuführen. Charakteristische N-H-Schwingungsbanden deuten sich in Form von Schultern bei Wellenzahlen bei 3270, 3160 und 3060  $\text{cm}^{-1}$  an. Hierbei sind die Schultern bei den Wellenzahlen 3270 bzw. 3060  $\text{cm}^{-1}$  auf die N-H-Valenzschwingung der Amidbindung bzw. auf nicht umgesetzte, protonierte Aminogruppen zurückzuführen. Zudem zeigt sich, dass ein geringer Überschuss an Hünigbase nur bedingt die Bildung des Hydrochlorids und die damit verbundene Verbreiterung der N-H-Schwingungsbanden verhindert. Aufgrund der größeren Basizität der Guanidingruppe ist dies nicht verwunderlich. Monoalkylsubstituierte Guanidine zeigen üblicherweise charakteristische C-N-Valenzschwingungsbanden im Wellenzahlenbereich zwischen 1685 und 1615  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>[262]</sup> Diese erscheinen allerdings im selben Wellenzahlenbereich der Amid I Schwingungsbande.<sup>[263]</sup> Die Verbreiterung der Amid I Schwingungsbande bei 1655  $\text{cm}^{-1}$  ist auf eine Überlagerung von den entsprechenden C-N-Schwingungsbanden zurückzuführen. In ähnlichen Experimenten mit Aminosilanen (siehe Anhang IV) wird teilweise eine deutliche Bande bei 1624  $\text{cm}^{-1}$



beobachtet. Die N-H-Spreizschwingung der Guanidinylgruppe tritt im Falle des umgesetzten Aminosilans bei einer Wellenzahl von  $1654\text{ cm}^{-1}$  auf. Diese Experimente bestätigen indirekt, dass es sich hierbei nicht ausschließlich um eine N-H-Spreizschwingung der Peptidbindung handelt, sondern auch um die entsprechende C-N-Valenzschwingung der Guanidinylgruppe. Das Intensitätsverhältnis dieser Bande zu der Amid II Schwingungsbande bei  $1546\text{ cm}^{-1}$  ist in beiden IR-Spektren erhöht und untermauert diese Vermutung. Darüber hinaus unterscheidet sich das untere IR-Spektrum in Abbildung 57 im Vergleich zu dem IR-Spektrum von einer pLys funktionalisierten PAOX-Membranen durch die Abwesenheit der breiten Schwingungsbanden bei  $3036\text{ cm}^{-1}$ , welche der protonierten Aminogruppe des pLys zugeordnet wird (vgl. Abbildung 47 und Abbildung 49, Kap. 4.2.6). Somit ist schlussfolgernd ist von einer erfolgreichen Umsetzung auszugehen.

In Abbildung 58 ist die elektrodialytische Messung der pLys-Guanidinyl funktionalisierten PAOX-Membran gezeigt. Die Donorkammer beinhaltet zunächst eine 150 mM Argininlösung. Diese wird nach 60 Minuten gegen eine 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäurelösung ausgetauscht. Die angelegte Spannung beträgt während der gesamten Messung 20 Volt.

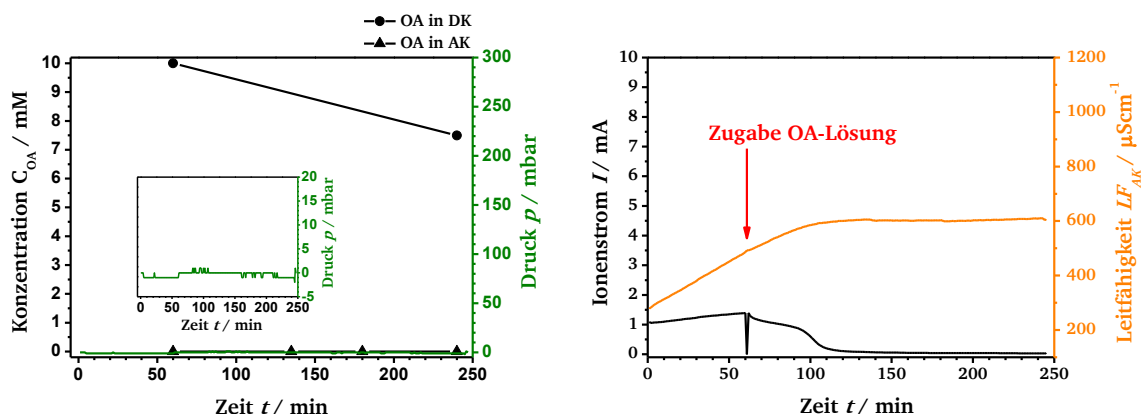


Abbildung 58: Elektrodialytische Messung einer pLys-Guanidinyl funktionalisierte PAOX-Membran. Auftragung der Oleationenkonzentration und des Druckes in der DK gegen die Messzeit (links). Auftragung des Ionenstroms sowie der Leitfähigkeit der Akzeptorkammerlösung gegen die Messzeit (rechts). Mit 150 mM Argininlösung als AK-Lösung und 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäurelösung als DK-Lösung sowie einer angelegten Spannung von 20 Volt.

Die elektrodialytische Messung weist mit einem Wert von 1.08 mA von Beginn an einen hohen Ionenstrom auf, welcher innerhalb den ersten 60 Minuten leicht ansteigt. Dies ist auf den starken Anstieg der Leitfähigkeit in der Akzeptorkammer sowie auf eine zunehmende Hydratisierung zurückzuführen. Der Anstieg der Leitfähigkeit in der Akzeptorkammer ist auf herausgelöstes Kaliumchlorid aus den bipolaren Membranen sowie einen Anionenaustausch der vorliegenden Guanidiniumchloride zurückzuführen. Nach Austausch der Donorkammerlösung sinkt der Ionenstrom in Anwesenheit von Oleationen innerhalb von 60 Minuten stark und in den darauffolgenden 30 Minuten auf nahezu Null ab. Der Verlauf der Leitfähigkeit flacht in diesem Zeitintervall ebenfalls ab und steigt im Verlauf der weiteren Messung nicht weiter an. Im Gegensatz zu der Messung einer pLys-Benzyl funktionalisierten PAOX-Membran bleibt der Ionenstrom in Abwesenheit von Oleationen während den ersten 60 Minuten der Messung auf einem hohen Niveau (vgl. Abbildung 55, Kap. 4.2.8). Dies deutet auf eine durchgehende Benetzung der Porenoberfläche der funktionalisierten PAOX-Membran hin. Offensichtlich behält die pLys-Guanidinyfunktionalisierte PAOX-Membran in

---

Abwesenheit von Oleationen den stark hydrophilen Charakter, sodass das sich bildende Hydrogel als stabil angesehen werden kann. Diese Beobachtung ist ein Indiz dafür, dass die positiven Ladungsgruppen an der Membranoberfläche trotz des hohen pH-Wertes der Lösung bestehen bleiben. Dies ermöglicht die Ausbildung leitender Kanäle (siehe Abbildung 6, Kap. 3.5), welche einen effektiven Ionenstrom ermöglichen und gleichzeitig einen EOF unterbinden. Der Ionenstrom wird hierbei hauptsächlich durch Hydroxidionen getragen. Nach der Zugabe der Ölsäurelösung binden die Oleationen umgehend an die positiven Ladungsgruppen der Guanidiniumgruppen und schirmen diese mit der hydrophoben Schwanzgruppe gegenüber der wässrigen Lösung ab. Dadurch bilden sich stabile Säure-Base-Addukte, welche der Porenoberfläche der PAOX-Membran einen insgesamt hydrophoben Charakter verleihen. Desweiteren ist mit dem Anionenaustausch von Chlorid- durch Oleatanionen theoretisch eine Massenzunahme von 219 % verbunden. Eine Kombination aus diesen beiden Prozessen führt zu einer Dehydratation des Hydrogels und unterbricht somit die leitenden Kanäle durch die PAOX-Membran. Die deutliche Abnahme der Oleationenkonzentration in der Donorkammer untermauert diese Vermutung. Es findet dabei kein Oleationentransport in die Akzeptorkammer statt.

Die funktionalisierte PAOX-Membran wird im Anschluss an die elektrodialytische Messung mit Hilfe von REM-Aufnahmen und IR-Spektroskopie untersucht. Abbildung 59 zeigt die REM-Aufnahmen der externen und der internen Porenoberfläche sowie die IR-Spektren der pLys-Guanidinyll funktionalisierten PAOX-Membran nach den elektrodialytischen Messungen. Die vermessene PAOX-Membran wurde im Anschluss an die Messungen mit entsalztem Wasser behandelt.

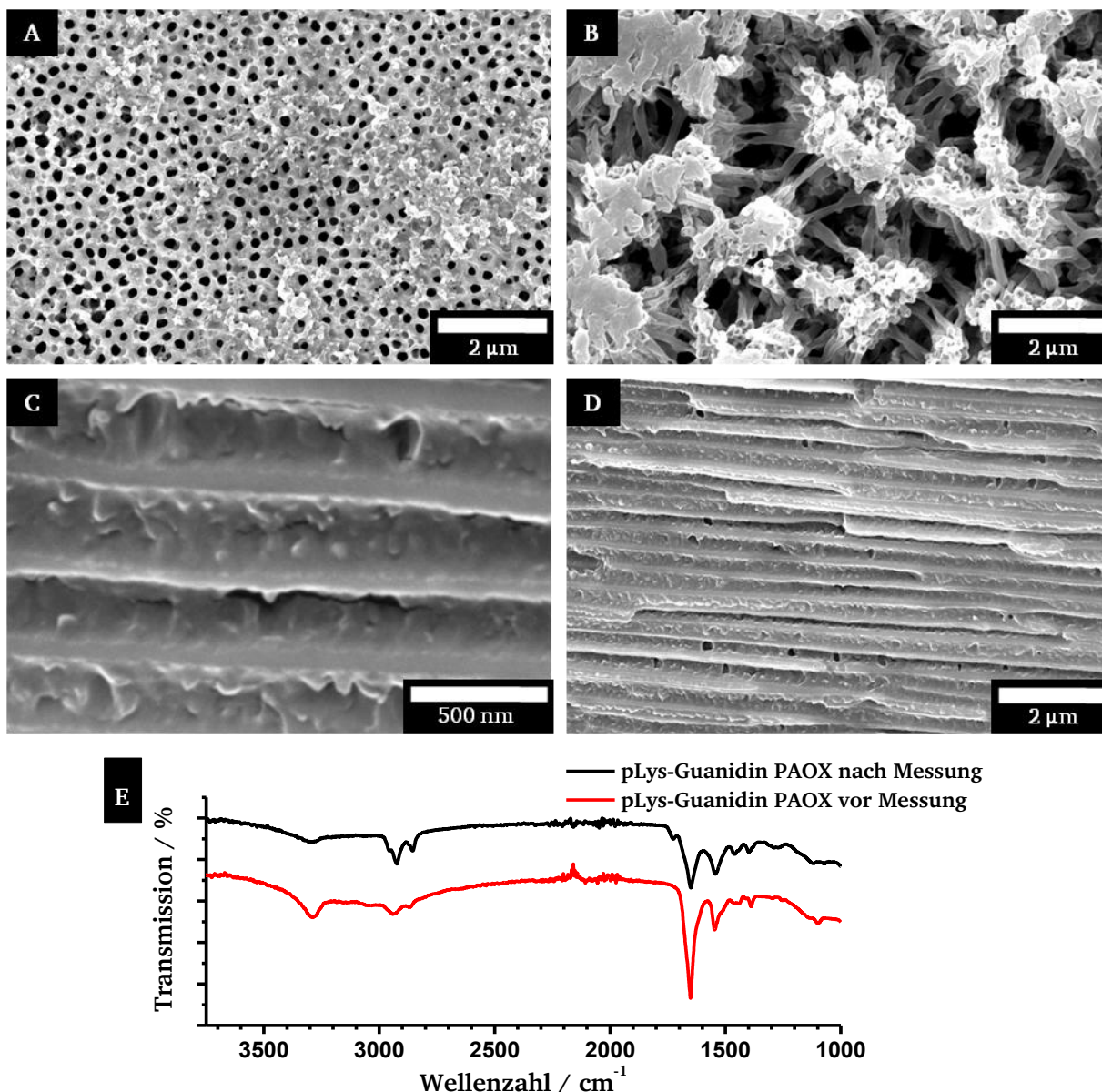


Abbildung 59: REM-Aufnahmen der externen Porenoberflächen (A-D) und der internen Porenoberfläche (C und D) einer pLys-Guanidinyl funktionalisierten PAOX-Membran nach den elektrodialytischen Messungen. IR-Spektrum (Transmission) der pLys-Guanidinyl funktionalisierten PAOX-Membran vor (rotes Spektrum) und nach (schwarzes Spektrum) (E).

Die REM-Aufnahmen der beiden externen Porenoberflächen zeigen ein sehr unterschiedliches Bild in Bezug auf Auflösungserscheinungen. Die externe Porenoberfläche der großen Poren (siehe Abbildung 59.A) weist nach der Messung keine signifikante Veränderungen auf (vgl. Abbildung 56.A). Es erscheint sogar, dass die Poren etwas weiter geöffnet sind. Dies könnte in Abwesenheit von Oleationen auf den Anionenaustausch von Chlorid- und Hydroxidionen und der anschließenden Dehydratisierung während der REM-Probenvorbereitung zurückzuführen sein. Die damit verbundenen Massenabnahme ( $\text{RNH}_2$  statt  $\text{RNH}_3^+\text{Cl}$ ) beträgt theoretisch 18 %. Eine Ablösung der schwach gebundenen, wasserlöslichen und stark geladenen pLys-Guanidinyl-Polymerketten während der elektrodialytischen Messung ist in Abwesenheit von Oleationen ebenfalls zu berücksichtigen. Dementsprechend ist es wahrscheinlich, dass diese Seite der PAOX-Membran der Anode und damit der Akzeptorkammer zugewandt war. Die

---

andere Seite der PAOX-Membran weist im Gegensatz dazu starke Auflösungserscheinungen auf. Hierbei scheint sich das Trägermaterial aus Böhmit aufzulösen (siehe Abbildung 59.B). Die zurückbleibenden Röhren aus pLys-Guanidin-Polymeren agglomerieren zu spitz zulaufenden Strukturen. Die Anbindung der Oleationen durch die negativ geladenen Carboxylatgruppe bewirkt dabei eine elektrostatische Abschirmung der positiven Ladungsgruppen des Polymerfilms. Desweiteren treten durch die hydrophoben Schwanzgruppen des Tensids zusätzliche attraktive Wechselwirkungen zwischen den Röhren auf. Ein stabilisierenden Effekt durch die quervernetzte Silanschicht (siehe Reaktionsschema 1, Kap. 3.2) oder durch die Vernetzung bzw. Verdrillung der pLys-Ketten muss ebenfalls berücksichtigt werden (siehe Kap. 4.2.5). Inwieweit die beobachteten Auflösungserscheinungen durch die angelegte Spannung oder durch die von der bipolaren Membran bereitgestellten Hydroxidionen (siehe Abbildung 12, Kap. 4.1) beeinflusst werden bleibt unklar. Zudem ist fraglich, ob der Auflösungsprozess durch die zugegebenen Oleationen verstärkt oder vermindert wird. Innerhalb der Poren zeigen die REM-Aufnahmen eine deutliche Veränderung der Morphologie des Polymerfilms (siehe Abbildung 59.C und D). Dieser wirkt nach der Messung undefiniert und aufgequollen. Diese Beobachtung deutet auf eine Restrukturierung der pLys-Ketten während der elektrodialytischen Messung und der darauffolgenden Entnetzung hin (vgl. Abbildung 43.C und D, Kap. 4.2.5). Das IR-Spektrum weist nach der elektrodialytischen Messung eine deutliche Intensitätszunahme der CH-Valenzschwingungsbanden bei 2924 und 2855  $\text{cm}^{-1}$  auf, welche auf adsorbierte Oleationen zurückzuführen sind. Bemerkenswerterweise tritt dabei keine Intensitätserhöhung der CH-Deformationsschwingungsbanden bei 1441 und 1459  $\text{cm}^{-1}$  auf. Jedoch erscheint eine deutliche, wenn auch schwache Carbonylschwingungsbande bei 1725  $\text{cm}^{-1}$ . Diese könnte auf freie Carbonsäuren zurückzuführen sein. Eine mögliche Erklärung dieses Befundes wäre die Dissoziation des Säure-Base-Addukts  $\text{RNH}_3^+\text{OA}^-$  und einer anschließenden Separation der Aminofruppe  $\text{RNH}_2$  und freier Ölsäure HOA. Eine schwache Gelbfärbung der pLys-Guanidinyl funktionalisierten PAOX-Membran nach der Messung ist auf die sich bildenden Säure-Base-Addukte zwischen dem pLys-Guanidinyl-Polymer und den Oleationen zurückzuführen.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die pLys-Guanidinyl funktionalisierten PAOX-Membranen zunächst nicht durch die hydrophilen Polymerstrukturen verstopft werden, sondern in Abwesenheit von Oleationen einen effektiven Ionenstrom ermöglichen. Hierbei wird der Ionenstrom hauptsächlich durch Protonen oder Hydroxidionen getragen, welche den hydratisierten Polymerfilm (Hydrogel) passieren können. Es ist davon auszugehen, dass die beobachteten Polymerstrukturen das Porenvolumen der ALOX-Membran vollständig ausfüllen und somit eine nicht-poröse Trennschicht darstellen. Durch die Zugabe von Oleationen kommt es zu einer spontanen Dehydratation des Polymerfilms, sodass die leitenden Kanäle des Hydrogels unterbrochen werden und der zuvor beobachtete Ionenstrom zum Erliegen kommt. Diese Beobachtung ist auf die Bildung eines hydrophoben Säure-Base-Adduktes der Oleationen und der Guanidiniumgruppen des Polymerfilms zurückzuführen. Demnach zeigen die pLys funktionalisierten PAOC-Membranen, bezüglich einer Blockierung durch ionische Tenside ein ähnliches Verhalten, wie herkömmliche Ionenaustauschmembranen.

---

#### 4.2.10 Zwischenfazit I mit kapitelübergreifender Auswertung

---

In den Unterkapitel 4.2.1 bis 4.2.9 wird die Funktionalisierung, die Charakterisierung und die elektrodialytischen Untersuchungen von PAOX-Membranen behandelt. Dabei liegt der Fokus auf der Charakterisierung der angebundenen Polymere sowie der elektrodialytischen Untersuchung der funktionalisierten PAOX-Membranen. Die kommerziellen PAOX-Membranen werden mittels oberflächeninduzierter Polymerisation der entsprechenden NCA-Monomeren mit den Polymeren Polyglutaminsäure- $\gamma$ -benzylester (pBzG, Kap. 4.2.2), Polyphenylalanin (pPA, Kap. 4.2.3) und Polylysin (pLys, Kap. 4.2.6) funktionalisiert. Das Phenylalanin steht in besonderem Focus dieser Untersuchungen, weshalb hierbei zusätzlich der Einfluss des immobilisierten Initiators (Kap. 4.2.4) sowie des eingesetzten Lösungsmittels (Kap. 4.2.5) auf die Morphologie des Polymerfilms untersucht wird. Die pLys funktionalisierten PAOX-Membranen werden in den Kapiteln 4.2.7 bis 4.2.9 weiter mit verschiedenen Reagenzien derivatisiert, um eine hohe positive Ladungsgruppendichte während der elektrodialytischen Messung zu gewährleisten.

Der Grad der Funktionalisierung mit pBzG zeigt eine Abhängigkeit von der Konzentration der eingesetzten NCA Lösungen. Eine hohe NCA Konzentration führt zu stärker ausgeprägten Polymerfilmen, welche eine heterogene, in das Porenvolumen hereinragende Struktur aufweisen. Diese Beobachtungen stimmen mit den bis dato in der Literatur beschriebenen Experimenten gut überein. Der hydrophobe Polymerfilm führt hierbei zu einer Verstopfung der Poren. Eine vorausgehende Passivierung der externen Porenoberfläche mit einem Eisenoxidfilm verhindert zwar eine Verstopfung der Porenöffnungen während der Polymerisation, nichtsdestotrotz wird die hydrophobe Oberfläche der funktionalisierten PAOX-Membran während der elektrodialytischen Messung nicht vollständig benetzt. Hierbei findet kein Oleationentransport in die Akzeptorkammer statt. Eine Funktionalisierung mit pPA führt ebenfalls zu einer starken Hydrophobisierung der Oberfläche der PAOX-Membran. Die Morphologie des entstehenden Polymerfilms ist stark von dem immobilisierten Initiator sowie von dem eingesetzten Lösungsmittel abhängig. So führt eine Erhöhung der Initiatordichte auf der Porenoberfläche der PAOX-Membran ebenfalls zu stärker ausgeprägten Polymerfilmen. Die Verwendung von THF und Dichlormethan als Lösungsmittel für die Polymerisation führt zu wesentlich längeren Polymerketten. Dabei bildet sich im Falle des THFs eine relativ starker und kompakter Polymerfilm aus. Eine erhöhte Löslichkeit in Dichlormethan führt nicht, wie zunächst anzunehmen wäre, zu noch stärker ausgeprägten Polymerfilmen, sondern führt stattdessen zur Ausbildung eines Xerogels, welches das Porenvolumen vollständig durchdringt. Elektrodialytische Messungen der pPA funktionalisierten PAOX-Membranen zeigen einen erhöhten EOF. Diese Beobachtung ist auf adsorbierte Oleationen sowie durch eine verringerte Porengröße zurückzuführen. Der hydrophobe Polymerfilm bindet das oberflächenaktive Oleatanion, verursacht ein negatives Zetapotential der PAOX-Membran und verstärkt somit den EOF zusätzlich. Aufgrund eines Druckanstiegs in der Donorkammer kommt es jedoch zu einem entgegengerichteten, unselektiven Volumenstrom in die Akzeptorkammer. Dieser Volumenstrom beruht auf einem konvektionsbasierendem Transport des Lösungsmediums. Eine Selektivität bezüglich Oleationen und Albumin wird aufgrund der fehlenden Größenselektivität nicht festgestellt. Eine Derivatisierung der pLys funktionalisierten PAOX-Membranen mit verschiedenen Alkylierungsreagenzien demonstriert



---

einen starken Einfluss auf die elektrodialytischen Messungen. Allerdings erwies sich ein zu hoher Polymeranteil innerhalb der Poren als nachteilhaft, da es u. a. aufgrund einer Dehydratisierung durch adsorbierte Oleationen insgesamt zu keinem Oleationentransport in die Akzeptorkammer kommt. Diese Beobachtungen unterstreichen nochmals die Notwendigkeit einer starren Porosität.

Aufgrund der chemisch und mechanisch geringen Stabilität der PAOX-Membranen werden im Folgenden korundbasierende Filterkeramiken (ALOX-Membranen) als Trägermaterial eingesetzt. Die Porengröße von nominell  $2\text{ }\mu\text{m}$  ist hierbei bezüglich einer möglichen Größen- und Ionenselektivität als nachteilhaft anzusehen. Aufgrund der sehr großen Makroporen ist nicht davon auszugehen, dass die Poren durch die entsprechende Beschichtung oder durch eine Veränderung des Polymerfilms während der elektrodialytischen Messungen verstopfen, sodass der Einfluss des Polymerfilms auf den EOF genauer untersucht werden kann. Die erhaltenen Erkenntnisse könnten in zukünftigen Untersuchungen auf mesoporöse Trägermaterialien übertragen werden.

---

### **4.3 Funktionalisierung und Charakterisierung von ALOX-Membranen mittels SI-ROP von NCA-Monomeren**

---

In den folgenden Kapiteln werden die Untersuchungen der SI-ROP von NCA Monomeren innerhalb von porösen Filterkeramiken (ALOX-Membranen) beschrieben und diskutiert. Dabei findet die Funktionalisierung analog zu den in Kapitel 4.2 beschriebenen Methoden mit den Monomeren BzG-NCA, PA-NCA und Z-Lys-NCA statt. Die erhaltenen pLys funktionalisierten ALOX-Membranen werden im Anschluss mit den Alkylierungsreagenzien Iodmethan, 1-Ioddodecan und Benzylbromid umgesetzt. Desweiteren wird eine Derivatisierung mittels Pyrazol-1-carboxamidinmonohydrochlorid durchgeführt. Dies soll bei gegebenem pH-Wert eine positive Ladungsdichte während der elektrodialytischen Messungen gewährleisten.

---

#### **4.3.1 Unmodifizierte ALOX-Membranen**

---

Als Anhaltspunkt für die Charakterisierung und die elektrodialytischen Messungen dient eine unmodifizierte ALOX-Membran. Die ALOX-Membranen besitzen eine Stärke von 1 mm und weisen ein dreidimensionales Porennetzwerk mit einer nominellen Korngröße von  $2\text{ }\mu\text{m}$  auf (siehe Abbildung 60). Die von der Firma Kerafol GmbH bereitgestellten Membranen bestehen ausschließlich aus dem makroporösem Trägermaterial (Support). Für eine größenselektive Filtration wird für gewöhnlich zusätzlich eine wenige Mikrometer starke Schicht mit einer Korngröße zwischen 2 und 20 nm aufgetragen (siehe Abbildung 2, Kap. 3.1). Auf diese aktive Schicht wird hierbei aufgrund der in Kapitel 4.2 erhaltenen Erkenntnisse verzichtet. Eine Analyse mittels Quecksilberporosimetrie der unmodifizierten ALOX-Membran weist ein Maximum der Porengrößenverteilung bei 1348 nm auf (siehe Abbildung 81, Kap. 4.3.5). Die mittlere Porengröße beträgt hierbei 1637 nm. Der Nachweis einer Funktionalisierung erfolgt anhand Rasterelektronenmikroskopie, NIR-Spektroskopie, Thermogravimetrie sowie durch die Messungen des Kontaktwinkels gegenüber Wasser.



In Abbildung 60 sind REM-Aufnahmen der externen Porenoberfläche, die Kontaktwinkel gegenüber Wasser, die REM-Aufnahmen der internen Porenoberfläche sowie das NIR-Spektrum einer unmodifizierten ALOX-Membran dargestellt.

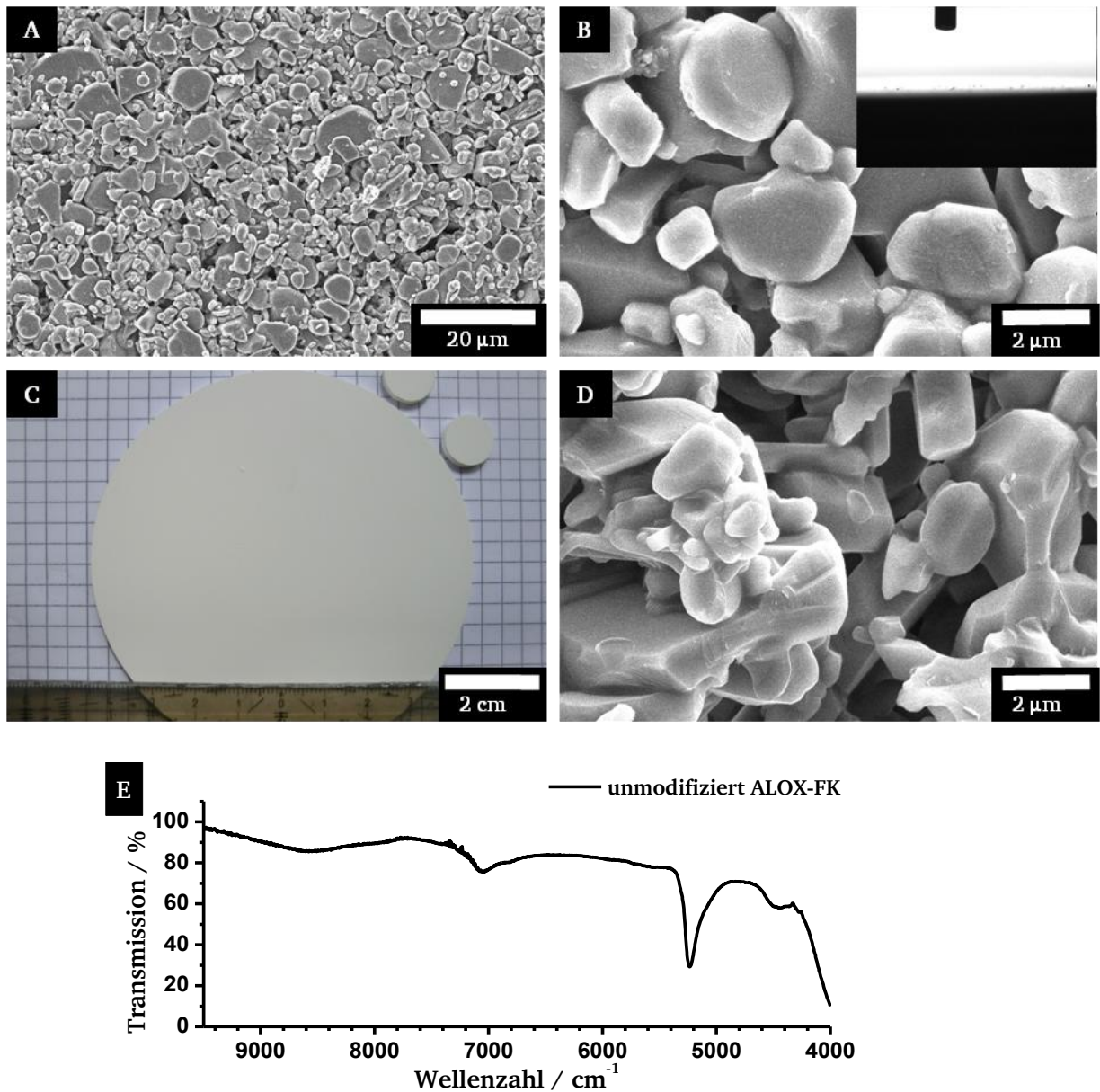


Abbildung 60: REM-Aufnahmen und Kontaktwinkel gegenüber Wasser der externen Porenoberfläche einer unmodifizierten ALOX-Membran der Firma Kerafol (A und B). Lichtbild und REM-Aufnahme der internen Porenoberfläche (C und D). NIR-Spektrum (Ulbrichtkugel) (E).

Die Abbildung 60 zeigt die externe (siehe Abbildung 60.A und B) sowie die interne Porenoberflächen (siehe Abbildung 60.C) der unmodifizierten ALOX-Membran. Die Membran ist stark hydrophil, sodass die Oberfläche der porösen Membran durch den Wassertropfen vollständig benetzt wird und somit keine Kontaktwinkel gegenüber Wasser gemessen werden können. Das NIR-Spektrum weist zwei deutliche Schwingungsbanden bei 7030 und 4436 cm⁻¹ auf, welche auf den ersten Oberton der OH-Valenzschwingung sowie auf eine Kombinationsschwingung mit Beteiligung der OH-Valenzschwingung des Aluminiumoxids zurückzuführen sind.<sup>[264,265]</sup> Die Schwingungsbande bei einer Wellenzahl von 5228 cm⁻¹ ist

auf eine Kombination aus dem ersten Oberton der OH-Valenzschwingung und der asymmetrischen OH-Deformationsschwingung adsorbierter Wassermoleküle zurückzuführen.<sup>[266,267]</sup>

Die elektrodialytischen Messungen der funktionalisierten ALOX-Membranen werden in den folgenden Kapiteln jeweils in zwei Abschnitte unterteilt. In dem ersten Abschnitt beträgt die angelegte Spannung jeweils 20 Volt und in dem zweiten Abschnitt jeweils 40 Volt (siehe Abbildung 61). Nach dem ersten Abschnitt wird zur Probenentnahme die Donorkammer geöffnet, wodurch ein Druckausgleich in der Elektrolysekammer stattfindet. Die Akzeptorkammer wird zu Beginn der elektrodialytischen Messung mit einer 150 mM Argininlösung und die Donorkammer mit einer 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäurelösung gefüllt.

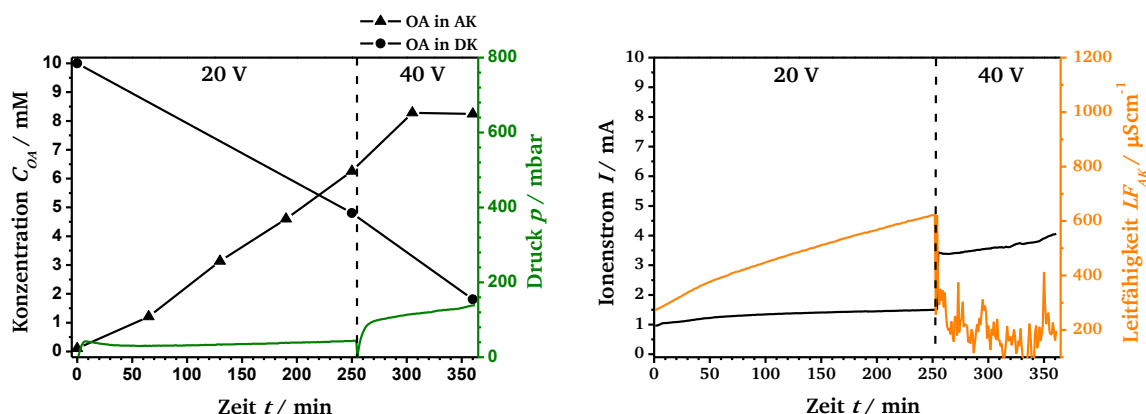


Abbildung 61: Elektrodialytische Messung einer unmodifizierten ALOX-Membran. Auftragung der Oleationenkonzentration und des Druckes in der DK gegen die Messzeit (links). Auftragung des Ionenstroms sowie der Leitfähigkeit der Akzeptorkammerlösung gegen die Messzeit (rechts). Mit 150 mM Argininlösung als AK-Lösung und 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäurelösung als DK-Lösung sowie einer angelegten Spannung von 20 Volt (erste Abschnitt) und 40 Volt (zweite Abschnitt).

Im Falle der unmodifizierten ALOX-Membran findet während der Messung ein hoher Oleationentransport in die Akzeptorkammer statt. Die Teilchenstromdichte beträgt in dem ersten Abschnitt der Messung  $94 \mu mol \cdot m^{-2} s^{-1}$ . Desweiteren wird ein schwacher EOF in Richtung Donorkammer beobachtet. Hierbei steigt der Druck in der Donorkammer in den ersten 10 Minuten auf 44 mbar an. Daraufhin setzt, ähnlich wie im Falle der unmodifizierten PAOX-Membranen (vgl. Abbildung 17, Kap. 4.2.1), ein druckgetriebener Volumenstrom in Richtung der Akzeptorkammer ein (Rückflusspunkt RP). Der Druck sinkt im Anschluss zunächst von 44 mbar auf 38 mbar ab und steigt dann im Verlaufe des ersten Abschnitts wieder leicht an. Dies ist auf den steigenden pH-Wert der Donorkammerlösung zurückzuführen (vgl. Abbildung 14, Kap. 4.1). Die Leitfähigkeit in der Akzeptorkammer steigt in dem ersten Abschnitt der elektrodialytischen Messung relativ stark an. Dies ist nur teilweise auf die zunehmende Oleationenkonzentration zurückzuführen. Hierbei müssen zu Beginn der Messung auch Ionen, welche aus den bipolaren Membranen sowie aus der ALOX-Membran herausgelöst werden, berücksichtigt werden. Der Ionenstrom steigt mit einem Wert von 0,96 mA anfänglich leicht an und nähert sich im weiteren Verlauf des ersten Abschnitts asymptotisch gegen einen Wert von 1,49 mA. In dem zweiten Abschnitt der Messung stieg die Oleationenkonzentration in der Akzeptorkammer etwas stärker an. Aufgrund einer

Verarmung der Oleationen flacht der Verlauf der Kurve aber rasch ab, weshalb hier aufgrund des nichtlinearen Verlaufs der Konzentrationskurve keine Teilchenstromdichte bestimmt wird. Es ist anzunehmen, dass der Verlauf der Oleationen in der Donorkammer in diesem Zeitintervall ebenfalls asymptotisch verläuft. Der Rückflusspunkt bei einer angelegten Spannung von 40 Volt liegt bei 98 mbar. Diese Beobachtung verdeutlicht eine Spannungsabhängigkeit des EOFs. Im Gegensatz zu dem relativ konstanten Druckniveau während des ersten Abschnittes der Messung steigt der Druck in dem weiteren Verlauf der Messung leicht an. Die allmähliche Erhöhung des pH-Wertes in der Donorkammer (siehe Abbildung 14, Kap. 4.1) erzeugt ein Zunahme des negativen Zeta-potentials der Aluminiumoxidoberfläche und verstärkt somit den EOF zunehmend (siehe Gleichung 18, Kap. 3.7). Desweiteren kommt es aufgrund der Verarmung von Oleationen in der Donorkammer zu einem leichten Anstieg des Ionenstroms, da die Oleationen zunehmend durch elektrophoretisch mobilere Hydroxidionen ersetzt werden (vgl. Abbildung 14, Kap. 4.1 und Abbildung 19, Kap. 4.2.1). Die Werte der Leitfähigkeit sind aufgrund einer Störung des Sensors in diesem Zeitintervall nicht auswertbar. In entsprechenden Vergleichsmessungen kam es bei höheren Ionenströmen sehr oft zu einer Störung des Leitfähigkeitssensors. Um eine etwaige Selektivität bezüglich Oleationen und Albumin zu untersuchen, wird eine analoge Messung in Anwesenheit von Albumin in der eingesetzten Donorkammerlösung durchgeführt (siehe Abbildung 62).

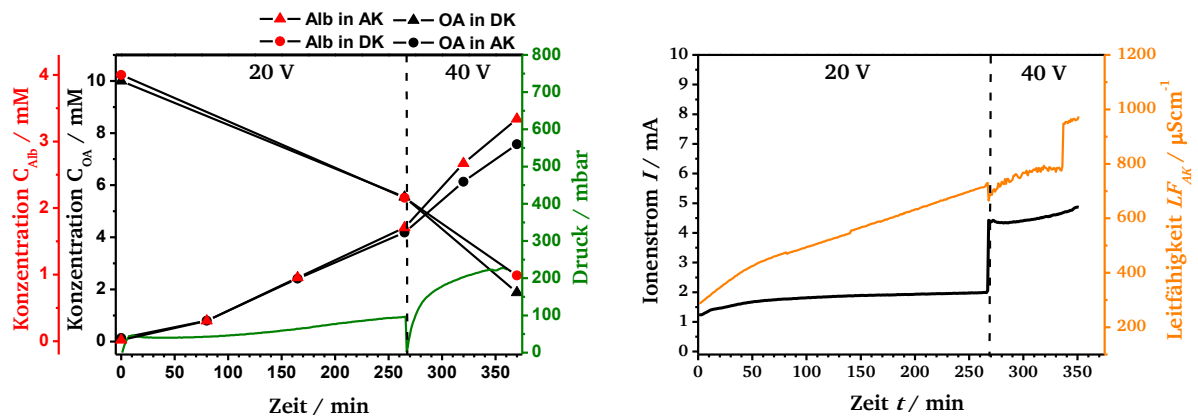


Abbildung 62: Elektrodialytische Messung einer unmodifizierten ALOX-Membran. Auftragung der Oleationenkonzentration und des Druckes in der DK gegen die Messzeit (links). Auftragung des Ionenstroms sowie der Leitfähigkeit der Akzeptorkammerlösung gegen die Messzeit (rechts). Mit 150 mM Argininlösung als AK-Lösung und 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäure-/ 4 gL<sup>-1</sup> Albuminlösung als DK-Lösung sowie einer angelegten Spannung von 20 Volt (erste Abschnitt) und 40 Volt (zweite Abschnitt).

Während des ersten Abschnittes der Messung steigt die Oleationenkonzentration in der Akzeptorkammer relativ linear an. Die Teilchenstromdichte der Oleationen in die Akzeptorkammer beträgt hierbei  $58 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  und ist damit im Vergleich zur Messung ohne Albumin um 38 % verringert (vgl. Abbildung 61). Der Rückflusspunkt liegt bei 42 mbar. Der Druck in der Donorkammer steigt nach 80 Minuten leicht an. Diese Beobachtung ist neben der Erhöhung des pH-Wertes in der Donorkammer auch auf eine allmähliche Adsorption von Albumin zurückzuführen (siehe Kap. 3.6). Der anfängliche Anstieg der Leitfähigkeit in der Akzeptorkammer in den ersten 60 Minuten der Messung geht auf herausgelöste Ionen aus der bipolaren Membran zurück. Der im weiteren Verlauf der Messung beobachtete Anstieg der Leitfähigkeit ist hingegen auf die zunehmende Oleationenkonzentration sowie auf die

zusätzlichen Ionen aus der Albumin-Stammlösung zurückzuführen (siehe Abbildung 19 und Abbildung 21, Kap. 4.2.1). In dem zweiten Abschnitt der Messung beträgt die Teilchenstromdichte der Oleationen  $124 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  und ist damit im Vergleich zum ersten Abschnitt der Messung um 114 % erhöht. Der Rückflusspunkt liegt bei etwa 137 mbar. Die geringere Teilchenstrom-dichte im Vergleich zur Messung ohne Albumin ist auf den stärkeren EOF zurückzuführen. Ein Selektivität bezüglich Oleationen und Albumin wird im Rahmen der Messunsicherheit nicht festgestellt. Als Grund für die fehlende Selektivität ist der druckgetriebene Volumenstrom in die Akzeptorkammer zu nennen (siehe Abbildung 18, Kap. 4.2.1).

#### 4.3.2 Polyglutaminsäure- $\gamma$ -benzylester funktionalisierte ALOX-Membranen

Eine pBzG Funktionalisierung der ALOX-Membranen erfolgt in einer 100 mM BzG-NCA Lösung. Aufgrund der großen Poren der verwendeten ALOX-Membranen ist eine Passivierung der Porenoberfläche nicht vonnöten. In Abbildung 63 sind die REM-Aufnahmen der externen und internen Porenoberfläche, der Kontaktwinkel gegenüber Wasser sowie das NIR-Spektrum einer pBzG funktionalisierten ALOX-Membran dargestellt.

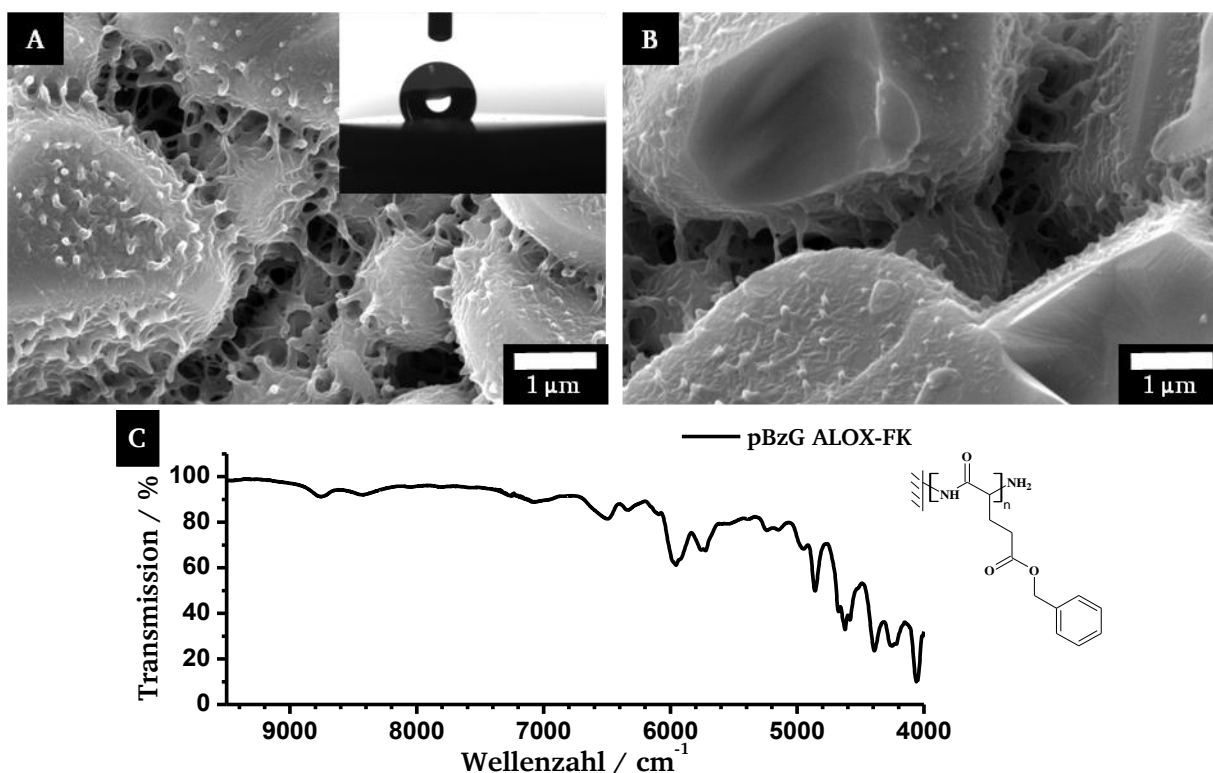


Abbildung 63: REM-Aufnahmen und Kontaktwinkel gegenüber Wasser der externen Porenoberfläche einer pBzG funktionalisierten ALOX-Membran (A) und REM-Aufnahme der internen Porenoberfläche (B). NIR-Spektrum (Ulbrichtkugel) einer pBzG funktionalisierten ALOX-Membran (C).

Die REM-Aufnahmen zeigen einen deutlichen Polymerfilm auf der externen (siehe Abbildung 63.A) sowie auf der internen Porenoberfläche (siehe Abbildung 63.B). Dieser Polymerfilm besitzt eine inhomogene Morphologie und weist stellenweise deutliche Erhebungen auf. Diese



---

sind auf agglomerierte pBzG  $\alpha$ -Helices zurückzuführen (vgl. Kap. 4.2). Es ist wahrscheinlich, dass auch in Lösung initiierte Polymerketten während der Polymerisation in die beobachteten Strukturen eingebunden werden. Diese Strukturen sind stabil gegenüber einer nachträglichen Behandlung mit THF im Ultraschallbad. Die Aufreinigung mit Hilfe eines Ultraschallbades erwies sich als sehr effektiv in Bezug auf eine Ablösung schwach gebundener Polymerketten. Eine Behandlung mit einem Gemisch aus Chloroform und Dichloressigsäure wird nicht durchgeführt, da dies eine "Verklebung" der Poren zur Folge hätte (vgl. Abbildung 43.C, Kap. 4.2.5.). Darüberhinaus gilt es, in Bezug auf die formulierte Aufgabenstellung der Arbeit, die Porengröße zu verkleinern. Eine Messung mittels Quecksilberporosimetrie ergibt ein Maximum der Porengrößenverteilung bei 122 nm (siehe Abbildung 81, Kap. 4.3.5). Damit wird die Porengröße im Vergleich zu einer unmodifizierten ALOX-Membran (bezogen auf das Maximum der Porengrößenverteilung) um 91 % verringert. Allerdings werden anhand der porosimetrischen Messung zusätzlich noch kleinere Poren beobachtet. Die gemessenen Kontaktwinkel gegenüber Wasser zeigen eine starke Hydrophobisierung der Porenoberfläche der funktionalisierten ALOX-Membran. Desweiteren weisen die NIR-spektroskopischen Untersuchungen deutliche Schwingungsbanden auf, welche dem pBzG. Film zugeordnet werden können. Die schwachen Schwingungsbanden bei 8753 und 8437  $\text{cm}^{-1}$  werden den zweiten Obertönen der aromatischen und aliphatischen CH-Valenzschwingungen zugeordnet. Die Schwingungsbanden bei 6498 und 6339  $\text{cm}^{-1}$  gehen auf die ersten Obertöne der antisymmetrischen und symmetrischen NH-Valenzschwingung der Amidbindung zurück. Desweiteren werden die intensiveren Schwingungsbanden bei den Wellenzahlen 5956  $\text{cm}^{-1}$ , 5756 bzw. 5723  $\text{cm}^{-1}$  den ersten Obertönen der aromatischen bzw. aliphatischen CH-Valenzschwingungen zugeordnet. Die schwachen Schwingungsbanden bei 5756 und 5723  $\text{cm}^{-1}$  gehen vermutlich auf den zweiten Oberton der Carbonylschwingungsbande zurück. Die scharfe Schwingungsbande bei 4859  $\text{cm}^{-1}$  geht aus einer Kombinationsschwingung aus einer NH-Valenz- und der NH-Spreizschwingung (Amid II Schwingung) hervor. Die drei überlappenden Schwingungsbanden bei 4673, 4622 und 4583  $\text{cm}^{-1}$  sind auf Kombinationsschwingungen aus den aromatischen CH-Valenz- und CH-Deformationsschwingungen des Benzylrestes zurückzuführen. Die entsprechenden Kombinationsschwingungen der aliphatischen CH-Schwingungen werden den Schwingungsbanden bei 4391 und 4250  $\text{cm}^{-1}$  zugeordnet. Als charakteristische Schwingungsbande für ein aromatischen Rest dient in dieser Arbeit die Schwingungsbande bei 4059  $\text{cm}^{-1}$ . Diese ist relativ intensiv und auf eine Kombinationsschwingung aus der CH-Valenzschwingungen und der  $\text{CH}_2$ -Pendelschwingung der Methylengruppe des Benzylrestes zurückzuführen.<sup>[268]</sup>

Aufgrund der gegebenen Hydrophobizität ist eine Benetzung der pBzG funktionalisierten ALOX-Membran durch einen vorausgehende Konditionierung notwendig. Sobald in Anwesenheit von Oleationen ein konstantes Ionenstromniveau erreicht wird, gilt die funktionalisierte ALOX-Membran als benetzt und kann für die eigentliche elektrodialytische Messung eingesetzt werden. Im Anschluss der Konditionierung erfolgt eine Behandlung mit 150 mM Argininlösung, um Reste der verwendeten Dialysekammerlösungen abzulösen. Eine elektrodialytische Messung in Anwesenheit von Oleationen erfolgt in zwei Abschnitten. In dem ersten Abschnitt der Messung beträgt die angelegte Spannung 20, in dem zweiten Abschnitt 40 Volt (siehe Abbildung 64).



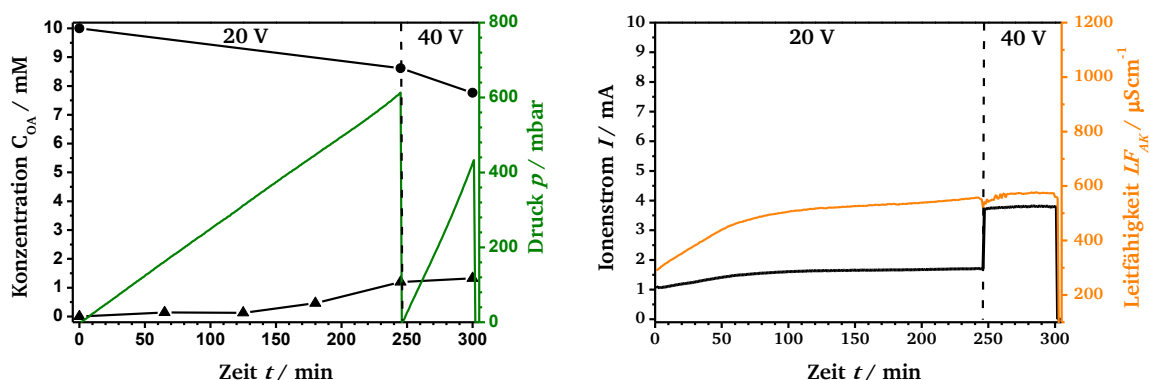


Abbildung 64: Elektrodialytische Messung einer pBzG funktionalisierten ALOX-Membran. Auftragung der Oleationenkonzentration und des Druckes in der DK gegen die Messzeit (links). Auftragung des Ionenstroms sowie der Leitfähigkeit der Akzeptorkammerlösung gegen die Messzeit (rechts). Mit 150 mM Argininlösung als AK-Lösung und 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäurelösung als DK-Lösung sowie einer angelegten Spannung von 20 Volt (erste Abschnitt) und 40 Volt (zweite Abschnitt).

Die elektrodialytische Messung zeigt einen sehr starken Druckanstieg in der Donorkammer. Das Bemerkenswerte während dieser elektrodialytischen Messung ist, dass kein erkennbarer Rückflusspunkt beobachtet wird. Demnach findet kein oder nur ein extrem geringer druckgetriebener Volumenstrom in die Akzeptorkammer statt (siehe Abbildung 36, Kap. 4.2.3). Dies ist auf die verringerte Porengröße durch den pBzG Film zurückzuführen. Im Vergleich zu der pPA funktionalisierten PAOX-Membran (vgl. Kap. 4.2.3) wird deutlich, dass die elektrodialytischen Eigenschaften der pBzG funktionalisierten ALOX-Membran hauptsächlich durch die entstehenden Engstellen, welche durch den stark heterogenen Polymerfilm entstehen, bestimmt werden (siehe Abbildung 36.B, Kap. 4.2.3). Diese EOF bestimmenden Engstellen begrenzen das Porenvolumen, im Vergleich zu den pPA-funktionalisierten PAOX-Membranen (vgl. Kap. 4.2.3.), stärker und sind offensichtlich in den größten Teil des Porenvolumens vorhanden (kein erkennbarer Rückflusspunkt). Tatsächlich werden Poren mit einem Durchmesser von kleiner als 100 nm beobachtet (siehe Abbildung 81, Kap. 4.3.5). Die geringe Teilchenstromdichte der Oleationen in dem ersten Abschnitt der Messung von  $14 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  ist ein starkes Indiz für diese Annahme. Demnach findet offensichtlich eine Migration von Oleationen gegen die Richtung des EOFs statt. Wahrscheinlich treten jedoch aufgrund der inhomogenen Beschichtung und der sehr breiten Porengrößenverteilung stellenweise ein schwächerer EOF auf, sodass eine Migration oder ein Transport anhand des druckgetriebenen Volumenstroms durch diese "größere Poren" stattfinden kann. Der insgesamt sehr geringe Oleationentransport sowie die porosimetrische Messung deuten auf einen sehr geringen Anteil dieser "größeren Poren" hin. Es ist wahrscheinlich, dass hierdurch zwar ein druckgetriebener Volumenstrom in Richtung der Akzeptorkammer stattfindet, dieser aber aufgrund der geringen Anzahl von "größeren Poren" nicht in Form eines erkennbaren Rückflusspunktes in Erscheinung tritt. Die Abnahme der Oleationenkonzentration in der Donorkammer ist vermutlich auf eine Adsorption der Oleationen an die hydrophobe Porenoberfläche der funktionalisierten ALOX-Membran zurückzuführen. Die Leitfähigkeit in der Akzeptorkammer und der Ionenstrom steigen im Verlauf des ersten Abschnitts der Messung leicht an. Im zweiten Abschnitt der Messung kommt es in der Akzeptorkammer zu einer weiteren Reduzierung der Teilchenstromdichte der

Oleationen. Dies geht auf den verstärkten EOF zurück. Die Teilchenstromdichte der Oleationen beträgt hierbei  $7 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ . Die Oleationenkonzentration in der Donorkammer nimmt im zweiten Abschnitt der Messung im gleichen Zeitintervall etwas stärker ab. Dies ist auf eine stärkere Adsorption von Oleationen an die Oberfläche der funktionalisierten ALOX-Membran zurückzuführen. Allerdings müssen bei diesen starken EOF auch Verdünnungseffekte durch den Volumenstrom in die Donorkammer berücksichtigt werden. Der Ionenstrom in dem zweiten Abschnitt der Messung sinkt leicht ab. Die Ursache für diese Beobachtung bleibt unklar.

Abbildung 65 zeigt eine analoge elektrodialytische Messung in Anwesenheit von Albumin in der Donorkammerlösung.

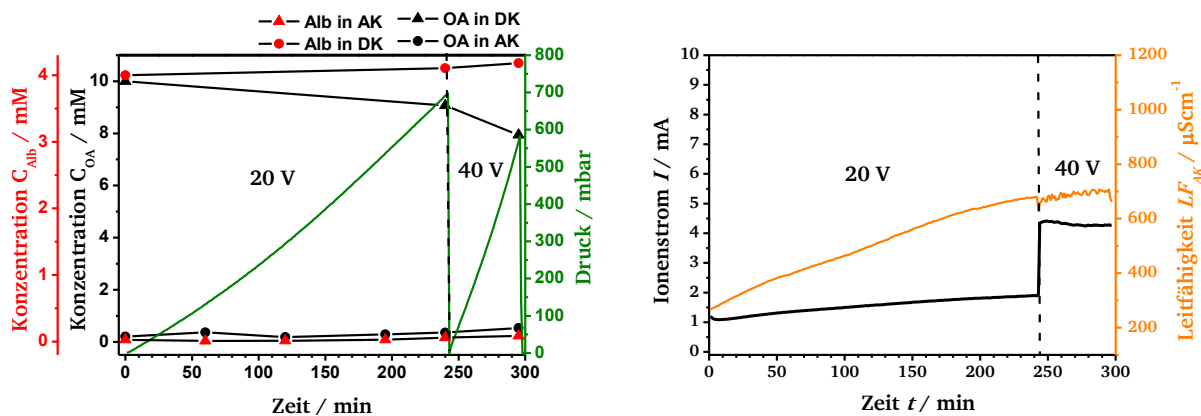


Abbildung 65: Elektrodialytische Messung einer pBzG funktionalisierten ALOX-Membran. Auftragung der Oleationenkonzentration und des Druckes in der DK gegen die Messzeit (links). Auftragung des Ionenstroms sowie der Leitfähigkeit der Akzeptorkammerlösung gegen die Messzeit (rechts). Mit 150 mM Argininlösung als AK-Lösung und 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäure-/ 4 gL<sup>-1</sup> Albuminlösung als DK-Lösung sowie einer angelegten Spannung von 20 Volt (erste Abschnitt) und 40 Volt (zweite Abschnitt).

Der Anstieg der Oleationenkonzentration in der Akzeptorkammer ist im Vergleich zur Messung ohne Albumin nochmals verringert. Die Teilchenstromdichte der Oleationen durch die ALOX-Membran beträgt  $6 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ . Die Verringerung um 58 % ist auf den etwas stärkeren EOF zurückzuführen. Demnach wird die Migrations- bzw. die Konvektionsgeschwindigkeit in Richtung Akzeptorkammer durch den verstärkten EOF zusätzlich reduziert. Die Abnahme der Oleationenkonzentration in der Donorkammer entspricht in etwa der Abnahme der analogen Messung ohne Albumin (vgl. Abbildung 64) und geht ebenfalls auf eine Adsorption von Oleationen zurück. Die Albuminkonzentration bleibt innerhalb der Fehlergrenzen konstant, zeigt allerdings tendenziell einen leichten Anstieg. Dies ist ein Indiz für eine Ablösung von schwach angebundenen pBzG-Ketten. Demnach reagiert der Albuminnachweis positiv auf das Homopolypeptid Polyglutaminsäure- $\gamma$ -benzylester (siehe Kap. 5.1.2). Die Leitfähigkeit in der Akzeptorkammer und der Ionenstrom hingegen steigen im Vergleich zur Messung ohne Albumin stärker an. Dies ist hauptsächlich auf zusätzliche Ionen aus der Albumin-Stammlösung zurückzuführen. Vermutlich sind die elektrophoretisch mobileren Hydroxidionen sowie die Chloridionen aus der Albumin-Stammlösung, im Gegensatz zu den Oleationen, in der Lage, schneller gegen den starken EOF in die Akzeptorkammer zu migrieren. Die Oleationen liegen überwiegend als Mizellen mit einem Durchmesser von 2 bis 14 nm vor, sodass eine geringere elektrophoretische Mobilität

anzunehmen ist.<sup>[223,224]</sup> Im zweiten Abschnitt der Messung nimmt die Konzentrationen der Oleationen in der Donorkammer im Vergleich zum ersten Abschnitt der Messung stärker ab. Der Ionenstrom nimmt im zweiten Abschnitt der Messung zunächst leicht ab und verbleibt im weiteren Verlauf auf einem annähernd konstanten Wert. Die genaue Ursache dieser Beobachtungen bleibt unklar. Eine entsprechende Vergleichsmessungen zeigt im zweiten Abschnitt der Messungen ein abweichendes Verhalten (siehe Anhang III), weshalb für die Auswertung der elektrodialytischen Untersuchungen der pBzG funktionalisierten ALOX-Membran nur der erste Abschnitt der Messung herangezogen wird.

Bezüglich etwaiger Auflösungserscheinungen wird die pBzG funktionalisierte ALOX-Membran nach den Messungen erneut mittels Rasterelektronenmikroskopie und NIR-Spektroskopie untersucht (siehe Abbildung 66).

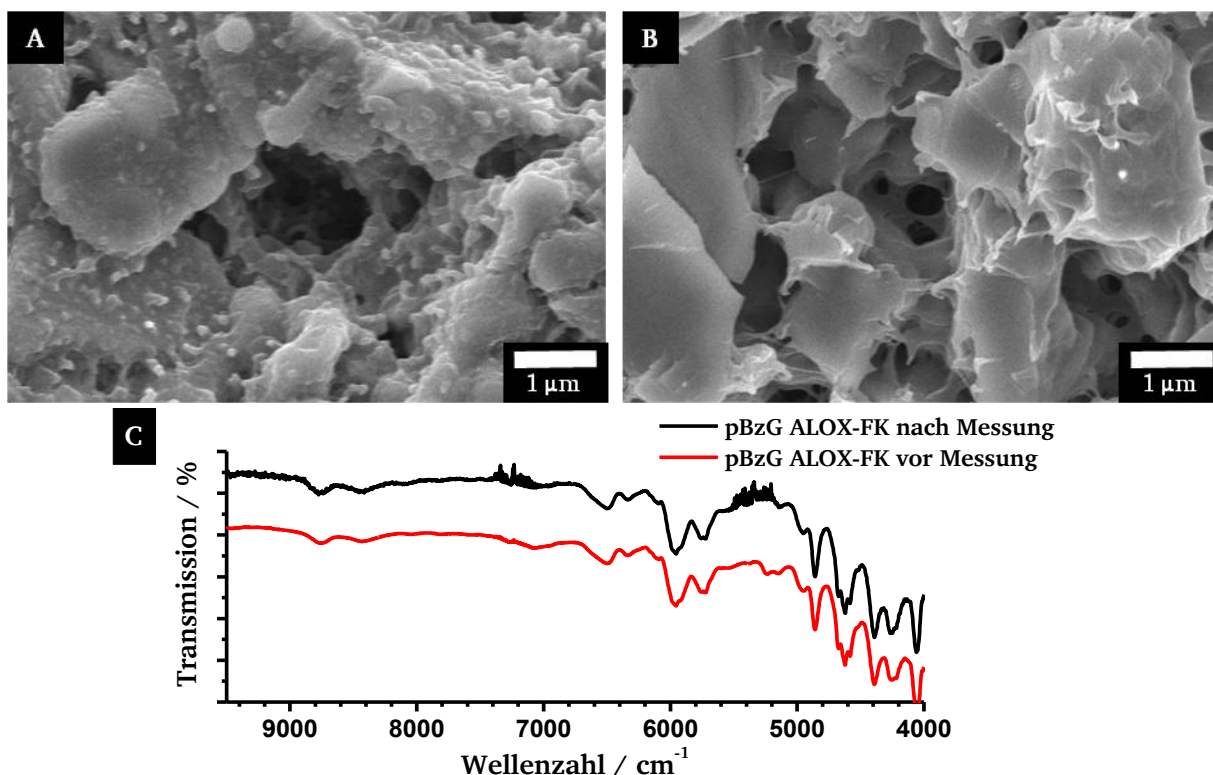


Abbildung 66: REM-Aufnahmen der externen Porenoberfläche (A) und der internen Porenoberfläche (B) einer pBzG funktionalisierten ALOX-Membran nach den elektrodialytischen Messungen. NIR-Spektrum (Ulbrichtkugel) einer pBzG funktionalisierten ALOX-Membran vor (rotes Spektrum) und nach (schwarzes Spektrum) den elektrodialytischen Messungen (C).

Der Polymerfilm weist nach den elektrodialytischen Messungen eine deutliche Deformation der Morphologie auf (vgl. Abbildung 63.A und B). Die Konturen der Strukturen wirken weniger scharf und der Polymerfilm wirkt insgesamt verklebt und aufgequollen. Diese Beobachtung ist ein Indiz dafür, dass die intermolekulare Wechselwirkung der  $\alpha$ -Helices durch das Arginin, die tensidischen Oleationen und/oder dem EOF beeinflusst und somit gebildeten Agglomerate verformt bzw. abgelöst werden. Die NIR-Spektren der pBzG funktionalisierten ALOX-Membranen weisen hingegen vor und nach den elektrodialytischen Messungen keinen signifikanten Unterschied auf. Der Anteil an adsorbierten Oleationen ist nach einer Behandlung mit Argininlösung vermutlich dementsprechend gering. Desweiteren könnte eine Abspaltung der Benzylestergruppe durch den hohen pH-Wert der Lösung

---

stattfinden.<sup>[269]</sup> Eine Abspaltung hätte eine extreme Erhöhung der Löslichkeit zur Folge, welche die Ablösung des Polymerfilms zusätzlich beschleunigen würde. Allerdings wird keine Abnahme der Intensität der Schwingungsbanden beobachtet, welche dem Benzylrest zugeordnet werden können, sodass eine signifikante Verseifung zu Polyglutaminsäure während der durchgeführten elektrodialytischen Messungen eher unwahrscheinlich ist. Eine zunehmende Anzahl von negativ geladenen Carboxylatgruppen hätte darüberhinaus einen exponentiellen Anstieg des Druckes in der Donorkammer zur Folge. Ein aussagekräftiger spektroskopischer Nachweis etwaiger Carboxylatbanden ist im NIR-Bereich nicht möglich. Anhand der REM Aufnahmen und den gemessenen NIR-Spektren wird deutlich, dass der Polymerfilm gegenüber dem System insgesamt als stabil anzusehen ist. Allerdings werden durch den starken EOF und der daraus resultierenden starken Konvektion schwach angebundene Polymerketten abgelöst. Eine strukturelle Änderung der Morphologie, wie sie hier beobachtet wird, begünstigt sehr wahrscheinlich die Ablösung schwach gebundener Polymerketten. Eine allmähliche Hydrolyse des Polypeptidrückgrates bzw. des Benzylesters muss über einen längeren Messzeitraum ebenfalls berücksichtigt werden.<sup>[270]</sup>

### 4.3.3 Polyphenylalanin funktionalisierte ALOX-Membranen

Die Funktionalisierung einer ALOX-Membran mit pPA erfolgt analog zur Funktionalisierung mit pBzG in einer entsprechenden 100 mM PA-NCA Lösung in THF. Abbildung 67 zeigt die REM-Aufnahmen der externen und internen Porenoberfläche, den Kontaktwinkel gegenüber Wasser sowie das NIR-Spektrum einer pPA funktionalisierten ALOX-Membran.

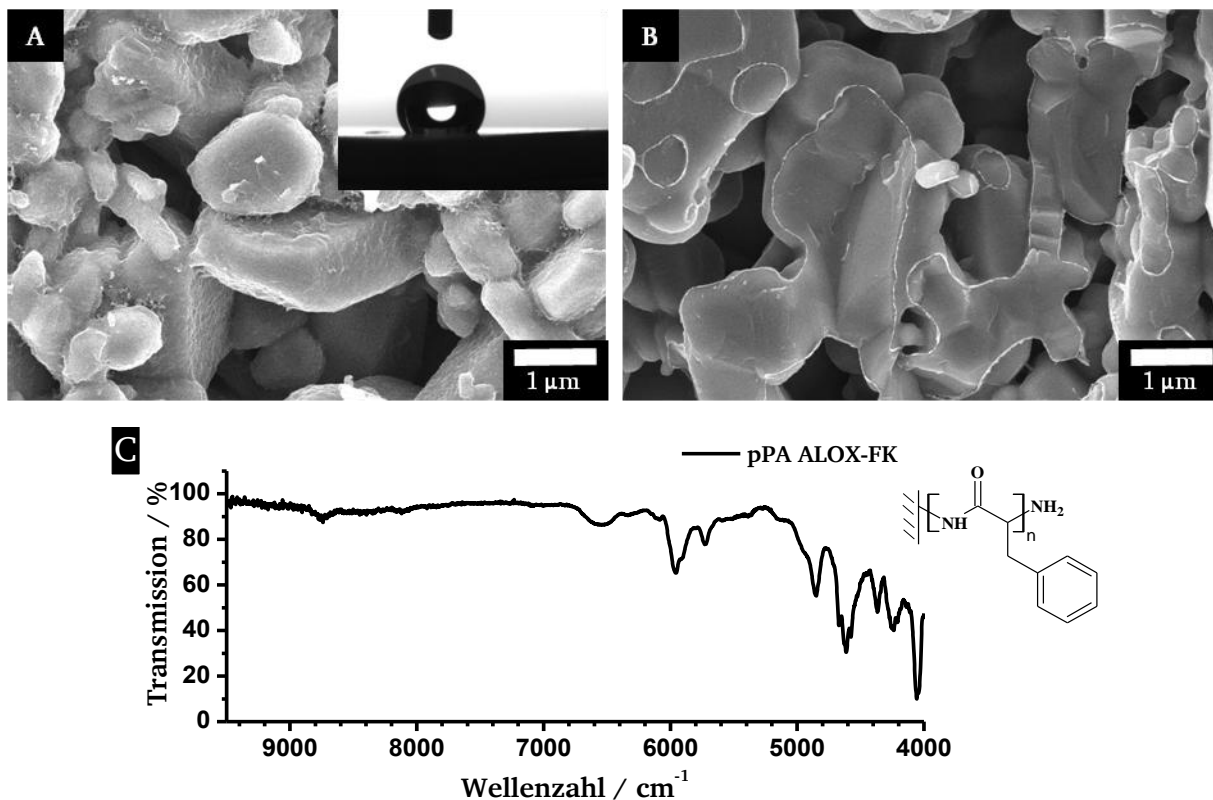


Abbildung 67: REM-Aufnahme und Kontaktwinkel gegenüber Wasser der externen Porenoberfläche (A), REM-Aufnahme der internen Porenoberfläche (B) und NIR-Spektrum (Ulbrichtkugel) einer pPA funktionalisierten ALOX-Membran (C).

Die REM-Aufnahmen zeigen einen deutlich erkennbaren Polymerfilm auf den externen und internen Porenoberflächen der ALOX-Membranen. Dieser ist im Vergleich zur pBzG funktionalisierten ALOX-Membran wesentlich weniger stark ausgeprägt (vgl. Abbildung 63, Kap. 4.3.2). Zudem weist der beobachtete pPA Film eine homogenere Morphologie auf. An der internen Porenoberfläche wird ein Übergang von funktionalisierter und nicht funktionalisierter Porenoberfläche deutlich (siehe Abbildung 67.B). Die nicht funktionalisierten Bereiche entsprechen den Bruchstellen und stellen dabei die ehemalige Kontaktfläche von einstmalig benachbarten Korundpartikeln dar. Die porosimetrische Messung zeigt ein Maximum der Porengrößenverteilung bei 885 nm (siehe Abbildung 81, Kap. 4.3.5). Die Porengröße ist damit im Vergleich zu der unmodifizierten ALOX-Membranen (bezogen auf das Maximum der Porengrößenverteilung) um 34 % verringert. Desweiteren besitzt die Porenoberfläche der pPA funktionalisierten ALOX-Membranen einen stark hydrophoben Charakter (siehe Abbildung 67.A). Das NIR-Spektrum ist annähernd identisch mit dem NIR-Spektrum einer pBzG funktionalisierten ALOX-Membran (vgl. Abbildung 63.C, Kap. 4.3.2). Es werden jedoch zwei zusätzliche schwache Schwingungsbanden bei 6580 bzw. 5756 cm<sup>-1</sup> beobachtet. Diese sind auf zusätzliche Kombinationsschwingen zwischen der NH-

Valenz- und dem ersten Oberton der Carbonylschwingung bzw. auf den ersten Oberton der antisymmetrischen CH-Valenzschwingung zurückzuführen.<sup>[268]</sup>

Aufgrund der gegebenen Hydrophobizität wird eine Konditionierung durchgeführt, damit eine vollständige Benetzung der Porenoberfläche zu Messbeginn gegeben ist. Die funktionalisierte ALOX-Membran wird im Anschluss der Konditionierung mit einer 150 mM Argininlösung behandelt. In dem ersten Abschnitt der Messung wird eine Spannung von 20 Volt angelegt. Im zweiten Abschnitt wird die Spannung auf 40 Volt erhöht (siehe Abbildung 68). Die Akzeptorkammer wird zu Beginn der elektrodialytischen Messung mit einer 150 mM Argininlösung und die Donorkammer mit einer 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäurelösung gefüllt.

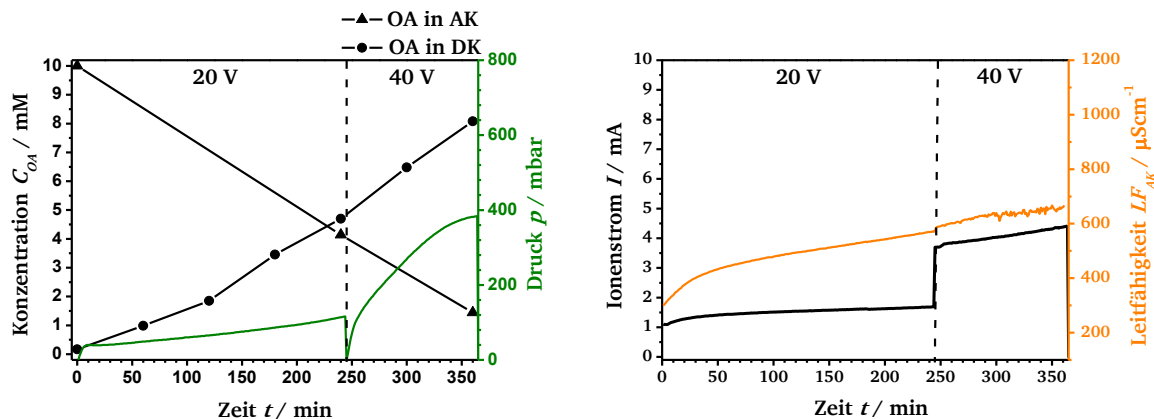


Abbildung 68: Elektrodialytische Messung einer pPA funktionalisierten ALOX-Membran. Auftragung der Oleationenkonzentration und des Druckes in der DK gegen die Messzeit (links). Auftragung des Ionenstroms sowie der Leitfähigkeit der Akzeptorkammerlösung gegen die Messzeit (rechts). Mit 150 mM Argininlösung als AK-Lösung und 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäurelösung als DK-Lösung sowie einer angelegten Spannung von 20 Volt (erste Abschnitt) und 40 Volt (zweite Abschnitt).

Im gesamten Verlauf der Messung wird ein hoher Oleationentransport in die Akzeptorkammer beobachtet. Eine entsprechende Abnahme der Oleationenkonzentration wird in der Donorkammer festgestellt. Dabei beträgt die Teilchenstromdichte der Oleationen in die Akzeptorkammer in dem ersten Abschnitt der Messung  $72 \mu mol \cdot m^{-2} s^{-1}$ . Diese ist damit um 23 % gegenüber der Messung einer unmodifizierten ALOX-Membran reduziert (vgl. Abbildung 61, Kap. 4.3.1). Diese Beobachtung geht auf den leicht zunehmenden und insgesamt etwas stärkeren EOF zurück. Der Rückflussspunkt liegt im ersten Abschnitt der Messung bei 31 mbar. Der anfängliche starke Anstieg der Leitfähigkeit ist auf herausgelöste Ionen der bipolaren Membran zurückzuführen. Der im weiteren Verlauf beobachtete schwächere Anstieg ist hauptsächlich auf die zunehmende Menge an Oleationen in der Akzeptorkammer zurückzuführen. Als Folge dessen steigt der Ionenstrom ebenfalls leicht an. Im zweiten Abschnitt der Messung beträgt die Teilchenstromdichte der Oleationen  $108 \mu mol \cdot m^{-2} s^{-1}$ . Dieser Wert ist im Vergleich zum ersten Abschnitt der Messung um 50 % erhöht. Der EOF ist hierbei stark erhöht, der Rückflussspunkt liegt bei 77 mbar und der Ionenstrom steigt mäßig an. Die Erhöhung des Ionenstroms ist vermutlich auf eine Verarmung an Oleationen in der Donorkammer und einer damit verbundenen Erhöhung der Leitfähigkeit (Austausch von Oleat- und Hydroxidionen) zurückzuführen. Die Leitfähigkeitsmessung in der Akzeptorkammer wird durch den hohen Ionenstrom gestört. Um eine etwaige Selektivität in



Bezug auf Albumin zu untersuchen, wird eine analoge Messung in Anwesenheit von Albumin in der Donorkammerlösung durchgeführt (siehe Abbildung 69).

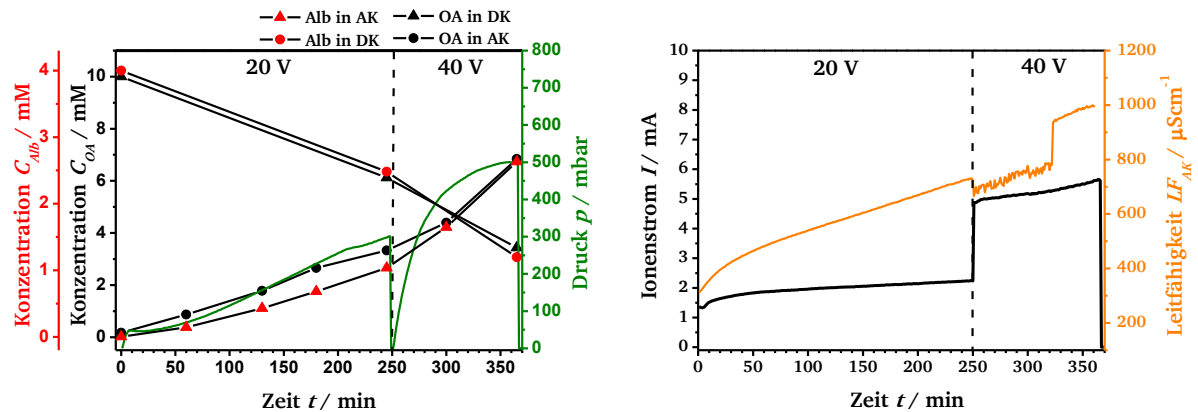


Abbildung 69: Elektrodialytische Messung einer pPA funktionalisierten ALOX-Membran. Auftragung der Oleationenkonzentration und des Druckes in der DK gegen die Messzeit (links). Auftragung des Ionenstroms sowie der Leitfähigkeit der Akzeptorkammerlösung gegen die Messzeit (rechts). Mit 150 mM Argininlösung als AK-Lösung und 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäure-/ 4 gL<sup>-1</sup> Albuminlösung als DK-Lösung sowie einer angelegten Spannung von 20 Volt (erste Abschnitt) und 40 Volt (zweite Abschnitt).

Die Messung zeigt im Vergleich zur Messung ohne Albumin einen etwas geringeren Anstieg der Oleationenkonzentration in der Akzeptorkammer. Die Teilchenstromdichte in dem ersten Abschnitt der Messung beträgt  $54 \mu mol \cdot m^{-2} s^{-1}$  und ist somit im Vergleich zur Messung ohne Albumin um 26 % verringert. Diese Beobachtung ist auf den stärkeren EOF zurückzuführen. Nach dem einsetzenden Rückflusspunkt bei 44 mbar steigt der Druck in der Donorkammer im ersten Abschnitt der Messung sigmoidal an. Der relativ starke Anstieg der Leitfähigkeit in der Akzeptorkammer geht auf die Erhöhung der Oleationenkonzentration und auf die zusätzlichen Ionen aus der Albumin-Stammlösung zurück. Entsprechend steigt der Ionenstrom leicht an. Im zweiten Abschnitt der Messung weist die Druckkurve in der Donorkammer ein asymptotischen Verlauf auf. Hierbei steigt der Druck auf insgesamt 500 mbar an. Ein klar erkennbarer Rückflusspunkt wird nicht beobachtet, stattdessen wird ein allmähliches Abflachen der Druckkurve beobachtet. Darüberhinaus findet hierbei ein Oleationentransport in die Akzeptorkammer statt. Deshalb ist davon auszugehen, dass der druckgetriebene Volumenstrom im zweiten Abschnitt der Messung weniger spontan einsetzt als vielmehr stetig zunimmt. Die Teilchenstromdichte ist mit einem Wert von  $113 \mu mol \cdot m^{-2} s^{-1}$  im Vergleich zum ersten Abschnitt der Messung um 111 % erhöht. Eine Selektivität bezüglich Oleationen und Albumin wird im Rahmen der Messungenauigkeit nicht beobachtet.

Um etwaige Auflösungserscheinungen festzustellen wird die pPA funktionalisierte ALOX-Membran nach den elektrodialytischen Messungen mittels Rasterelektronenmikroskopie und NIR-Spektroskopie erneut untersucht (siehe Abbildung 70). Die pPA funktionalisierte Membran wird zuvor mit einer 150 mM Argininlösung behandelt.

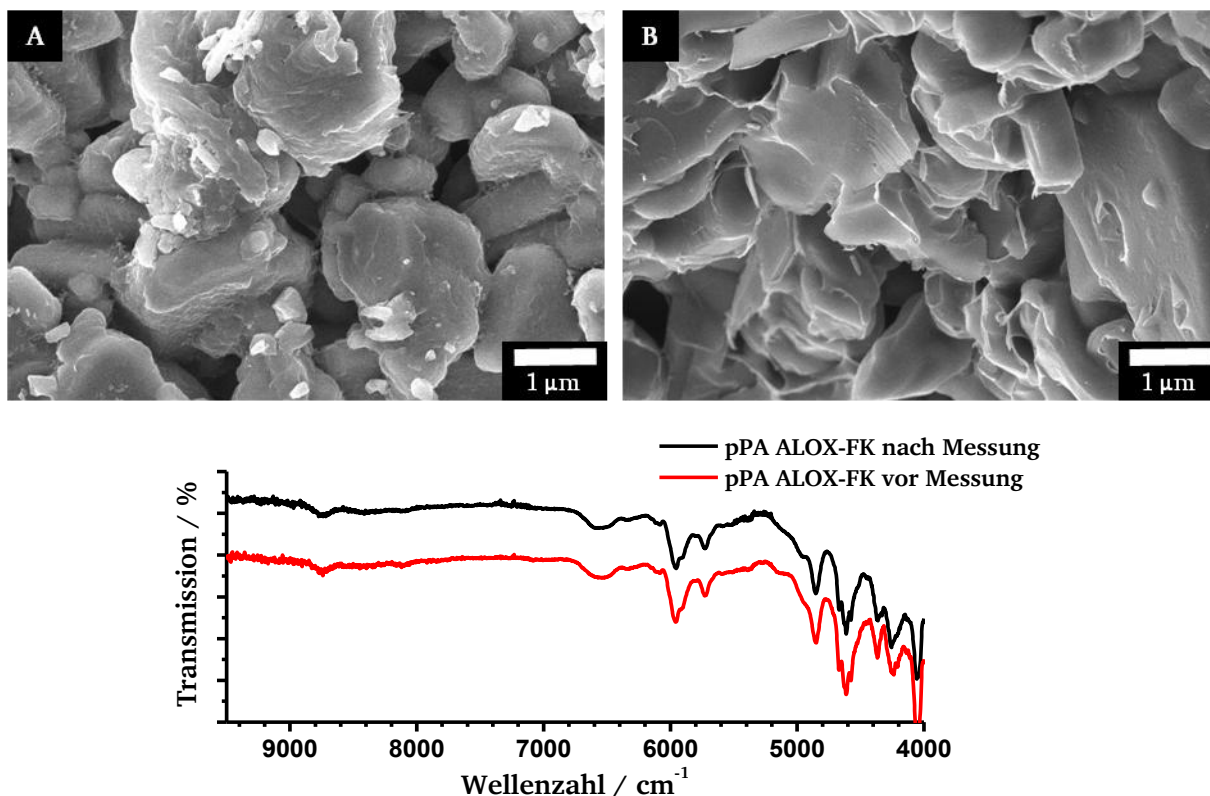


Abbildung 70: REM-Aufnahmen der externen Porenoberfläche (A) und der internen Porenoberfläche (B) einer pPA funktionalisierten ALOX-Membran nach den elektrodialytischen Messungen. NIR-Spektrum (Ulbrichtkugel) einer pBzG funktionalisierten ALOX-Membran vor (schwarzes Spektrum) und nach (rotes Spektrum) den elektrodialytischen Messungen (C).

Die REM-Aufnahmen zeigen keinen signifikanten Unterschied im Vergleich zu der festgestellten Morphologie des pPA Films vor den elektrodialytischen Messungen (vgl. Abbildung 67). Desweiteren weist das NIR-Spektrum keine zusätzlichen Schwingungsbanden auf, welche adsorbierten Oleationen zugeordnet werden könnten. Die NIR-Spektren vor und nach der elektrodialytischen Messung sind nahezu identisch. Aus diesem Grund ist davon auszugehen, dass eine nachträgliche Behandlung mit Argininlösung den Großteil der adsorbierten Oleationen ablöst. Der untersuchte pPA Film weist offensichtlich im Gegensatz zur pBzG funktionalisierten ALOX-Membran eine erhöhte Stabilität gegenüber dem verwendeten System auf.

#### 4.3.4 Einfluss von Dichlormethan auf die Polyphenylalanin-Funktionalisierung

Basierend auf den Ergebnissen aus Kapitel 4.2.5, welche die Ausbildung eines pPA-Xerogels demonstrieren, wird der Einfluss des Dichlormethans als Lösungsmittel der NCA-Polymerisation bezüglich einer Funktionalisierung von ALOX-Membranen untersucht. Die Funktionalisierung erfolgt analog zur pPA-Funktionalisierung der PAOX-Membranen (siehe Kap. 4.2.5). Hierbei stellt sich heraus, dass bei gegebener NCA-Konzentration trotz der großen Poren der ALOX-Membranen teilweise eine Verstopfung der externen Porenoberfläche der ALOX-Membranen stattfindet. Dies ist vermutlich auf ein variierendes Verhältnis zwischen der beschichtenden Porenoberfläche und absoluter NCA-Konzentration zurückzuführen. Dabei werden für die Beschichtungen standardmäßig 5 mL einer 100 mM NCA-Lösung eingesetzt. So wurden im Falle der in Abbildung 71 gezeigten ALOX-Membran etwa anderthalb Membranen mit einer Stärke von 1 mm für die Beschichtung verwendet. In späteren Ansätzen wurden mehr Membranen bzw. zu beschichtende Porenoberfläche mit einer identischen NCA-Lösung beschichtet. Im Falle einer Verstopfung der externen Porenoberfläche kann bei Bedarf im Anschluss an die NCA-Polymerisation die externe Porenoberfläche mit einem Sauerstoffplasma freigeätzt werden. In Abbildung 71 sind die REM-Aufnahmen der externen und der internen Porenoberfläche sowie die Kontaktwinkel gegenüber Wasser einer pPA-funktionalisierten ALOX-Membran vor und nach einer Sauerstoffplasmabehandlung gezeigt.

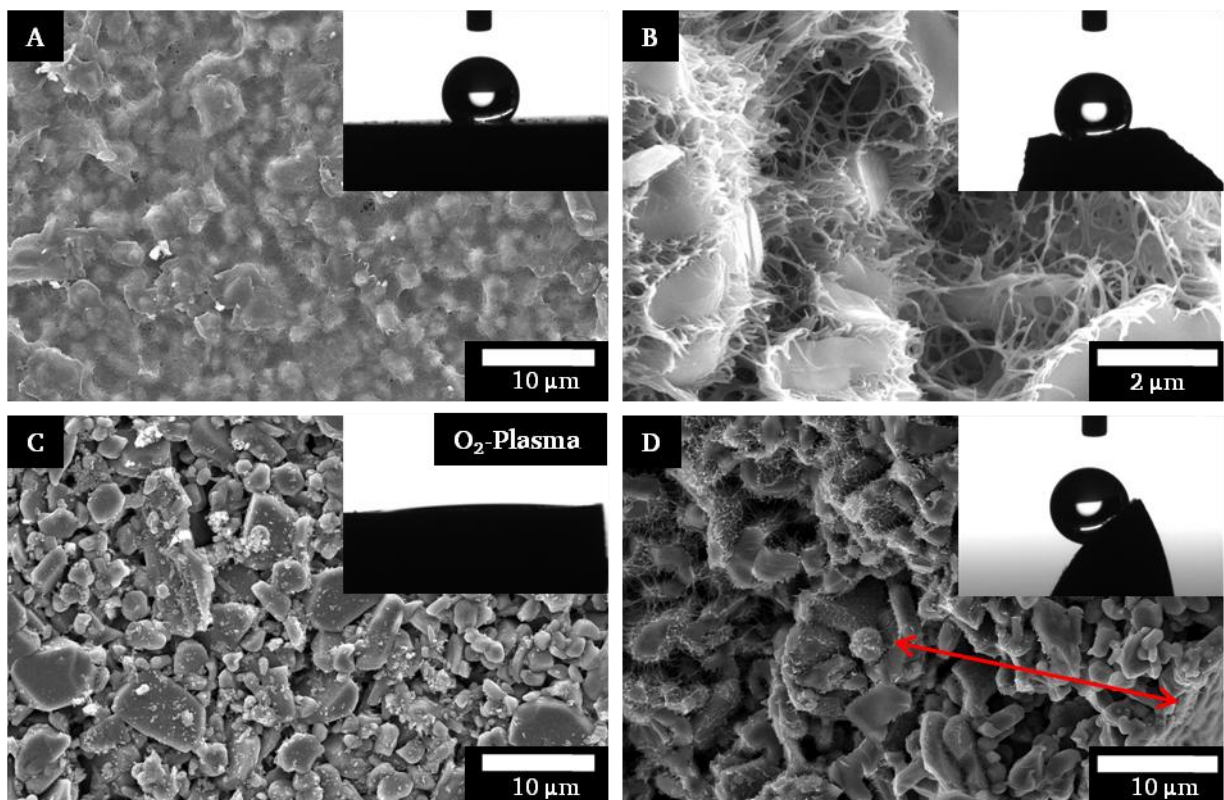


Abbildung 71: REM-Aufnahmen der Porenoberflächen und Kontaktwinkel gegenüber Wasser einer pPA-funktionalisierten ALOX-Membran vor (A und B) und nach (C und D) einer Behandlung mit Sauerstoffplasma. REM-Aufnahmen der externen Porenoberflächen (A und C) sowie der internen Porenoberflächen (B und D) mit den Kontaktwinkeln gegenüber Wasser.

---

Die Abbildung 71.A und B zeigen die externe und interne Porenoberfläche der pPA funktionalisierte ALOX-Membran vor der Sauerstoffplasmabehandlung. Hierbei bildet sich auf der externen Porenoberfläche während der Polymerisation in DCM ein deutlicher Polymerfilm aus, welcher die Poren teilweise verstopft. Innerhalb der Poren bildet sich eine netzwerkartige Polymerstruktur aus (vgl. Abbildung 39.C, Kap. 4.2.5). Dadurch wird die Porengröße deutlich verkleinert. Eine Messung mittels Quecksilberporosimetrie weist ein Maximum der Porengrößenverteilung bei 93 nm auf (siehe Abbildung 81, Kap. 4.3.5). Darüberhinaus wird ein signifikanter Anstieg der Porengrößenverteilung im Bereich kleinerer Poren beobachtet. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das Quecksilber bei höheren Drücken zunehmend in die pPA funktionalisierte ALOX-Membran eindringt. Diese Beobachtung könnte auf einen erhöhten Anteil an Poren im Größenbereich der Mesoporosität sowie auf eine zunehmende Deformation des Xerogels hinweisen. Die Tatsache, dass diese netzwerkartigen Strukturen nur innerhalb der Poren beobachtet werden, deuten auf einen stabilisierenden Effekt des umgebenen Porensystems hin. Aufgrund der erhöhten Stärke der ALOX-Membranen kann die Hydrophilie bzw. Hydrophobizität auch auf der internen Porenoberfläche mit Hilfe von Kontaktwinkelmessungen mit entsalztem Wasser qualitativ untersucht werden. Eine exakte Bestimmung der Kontaktwinkel ist aufgrund des ungleichmäßigen Verlaufs der Bruchkante nicht möglich. Durch die Funktionalisierung mit pPA besitzt die funktionalisierte ALOX-Membran sowohl auf der externen als auch der internen Porenoberfläche einen stark hydrophoben Charakter. In Abbildung 71.C ist zu erkennen, dass die externe Porenoberfläche durch die Behandlung mit Sauerstoffplasma komplett freigeätzt wird. Die entsprechende Messung des Kontaktwinkels gegenüber Wassers bestätigt die Entfernung des hydrophoben Polymerfilms von der externen Porenoberfläche. Dabei wird das hydrophobe Xerogel im Inneren der ALOX-Membran nicht angegriffen. In Abbildung 71.D ist zu erkennen, dass die pPA Strukturen bis in eine Tiefe von etwa 20  $\mu\text{m}$  durch die Behandlung mit dem Sauerstoffplasma entfernt werden (siehe Markierung). Die Tatsache, dass ein solches Xerogel gebildet wird, ist auf eine starke Verflechtung der wachsenden pPA-Ketten während der Polymerisation in DCM zurückzuführen. Durch die quellende Eigenschaft des DCMs bleiben die in das Porenvolumen hinein wachsenden Polymerketten länger gelöst, wodurch pPA- $\alpha$ -Helices mit höheren Molekulargewichten ermöglicht werden. Die Stabilität des Xerogels ist hauptsächlich auf die starke intermolekulare Wechselwirkung der pPA-Helices bzw. auf vernetzende Tertiär- und Quatärstrukturen sowie auf das umgebende Porensystem zurückzuführen (siehe Kap. 4.2.5). Ein zunehmender Anteil an DCM im Lösungsmedium der NCA-Monomere wird in folgender Abbildung 72 deutlich.



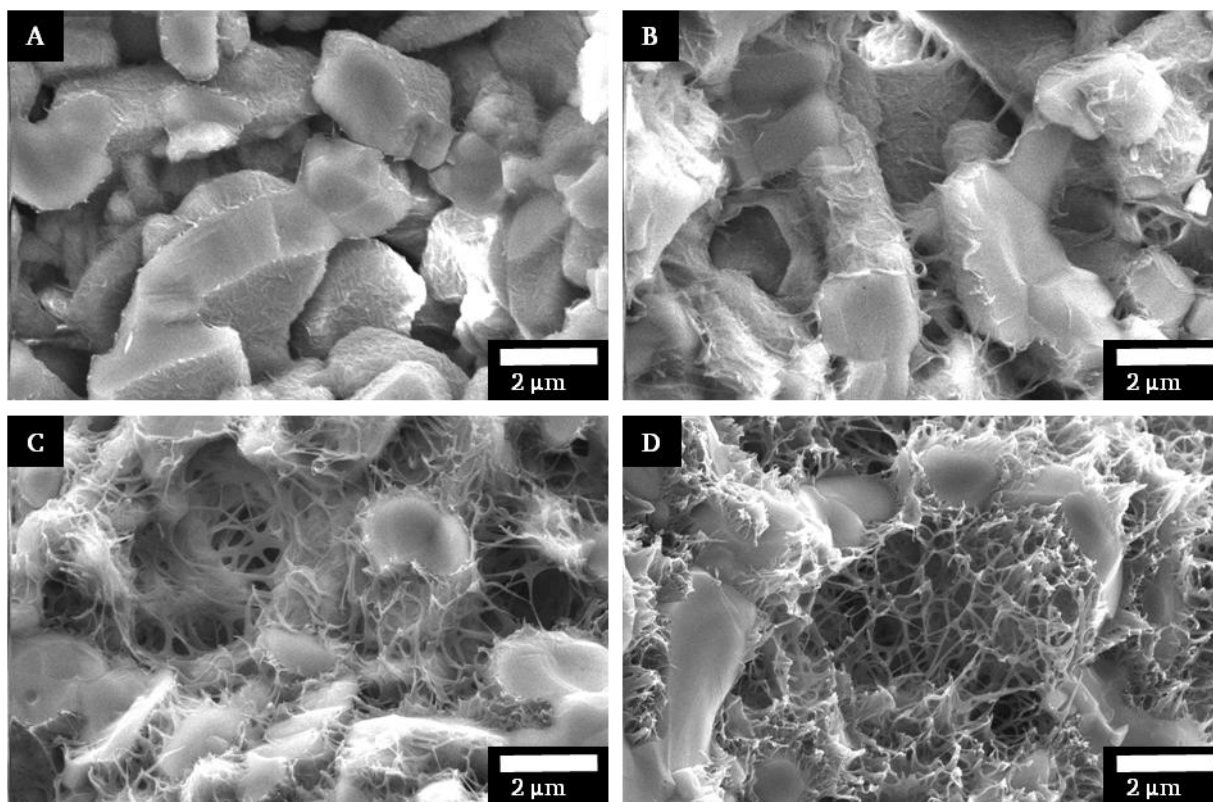


Abbildung 72: REM-Aufnahmen der internen Porenoberflächen von pPA funktionalisierten ALOX-Membranen. Umsetzung mit PA-NCA in einem Gemisch aus DCM/THF im Volumenverhältnis 1:1 (A), 3:1 (B), 9:1 (C) und in reinem DCM (D).

Die obere Abbildung zeigt die verschiedenen Polymerfilme aus pPA, welche in den verschiedenen Lösungsmittelgemischen mit unterschiedlichen Volumenanteilen an DCM und THF hergestellt werden. Das Volumenverhältnis von DCM und THF ist dabei 1:1 (siehe Abbildung 72.A), 3:1 (siehe Abbildung 72.B), 9:1 (siehe Abbildung 72.C) und 1:0 (siehe Abbildung 72.D). Es wird deutlich, dass der zunehmende Anteil an DCM einen deutlichen Einfluss auf die Morphologie des Polymerfilms besitzt. Offensichtlich begünstigt der zunehmende Anteil an DCM längere Polymerketten, welche sich ab einer gewissen Länge mit den gegenüberliegenden, in das Porenvolumen hereinwachsende Polymerketten verbinden und das beobachtete Xerogel ausbilden können. Im Falle kürzerer Polymerketten kollabieren diese Strukturen zu einem relativ inhomogenen Film auf der Porenoberfläche. Inwieweit dabei in Lösung polymerisierte  $\alpha$ -Helices in den Polymerfilm integriert werden, bleibt unklar.

Eine etwaige Ablösung schwach angebundener Polymerketten wird im Folgenden untersucht. In Abbildung 73 ist der Einfluss durch eine nachträgliche Behandlung der pPA funktionalisierten ALOX-Membran mit dem Lösungsmittel DCM, einer 150 mM Argininlösung, DMF sowie mit einem Gemisch aus Chloroform und Dichloressigsäure (80:20 v/v) veranschaulicht.



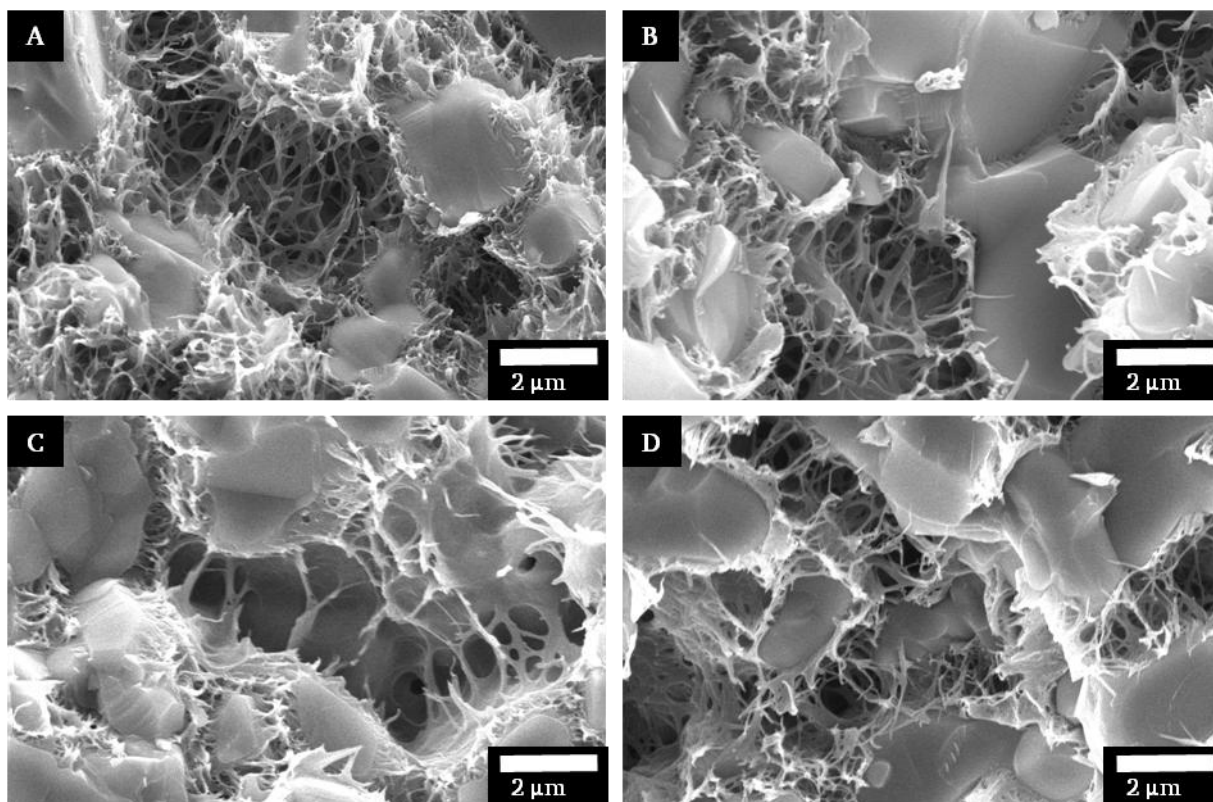


Abbildung 73: REM-Aufnahmen der internen Porenoberflächen einer pPA funktionalisierten ALOX-Membran nach einer Behandlung mit DCM (A), 150 mM Argininlösung (B), DMF (C) und einem Gemisch aus Chloroform/ Dichloressigsäure (D).

Dabei zeigt die Abbildung 73.A das entstandenen Xerogel nach einer Behandlung mit DCM. Durch die Verwendung von Dichlormethan entsteht offensichtlich während der Polymerisation ein Lyogel, welches während der Entnetzung stabil bleibt und das beobachtete Xerogel ausbildet. VACOGNE *et al.* stellten auf Basis von pBzG-Copolymeren ähnliche freistehende Strukturen her.<sup>[235]</sup> In den Abbildung 73.A bis C ist deutlich zu erkennen, dass durch die Behandlung mit den entsprechenden Lösungen (150 mM Argininlösung, siehe Abbildung 73.B) bzw. Lösungsmitteln (DMF, siehe Abbildung 73.C) bzw. Lösungsmittelgemische (Chloroform/ Dichloressigsäure 80:20 v/v, siehe Abbildung 73.D) eine deutliche Änderung der Morphologie einhergeht. So verkleben die feinen, netzwerkartigen Strukturen zu etwas massiver wirkenden Strukturen (vgl. Abbildung 41, Kap. 4.2.5). Eine nachträgliche Behandlung mit DMF oder dem Lösungsmittelgemisch aus Chloroform und Dichloressigsäure erwies sich in Bezug auf die elektrodialytischen Messungen als nachteilhaft, da es hierbei zu keiner Ausbildung von leitenden Kanälen kam (vgl. Abbildung 28, Kap. 4.2.2). Die Lösungsexperimente mit einem Chloroform-Dichloressigsäure-Gemisch aus Kapitel 4.2.5 weisen zudem auf eine verstärkte Ablösung der nicht kovalent gebundenen  $\alpha$ -Helices an der externen Porenoberfläche hin.

Der Einfluss des immobilisierten Initiators APTMS wird mittels einer Negativprobe untersucht. Dazu wird eine mit APTMS vorfunktionalisierte sowie eine unmodifizierte ALOX-Membran in eine 100 mM PA-NCA Lösung mit DCM eingelegt. Die Reaktion erfolgte hierbei in Anwesenheit des freien Initiators n-Octylamin (Monomer:Initiator=100:1). Abbildung 74 zeigt die REM-Aufnahmen der externen und internen Porenoberflächen sowie die

Kontaktwinkel gegenüber Wasser einer APTMS vorfunktionalisierten und einer unmodifizierten ALOX-Membran nach der Umsetzung mit einer PA-NCA Lösung.

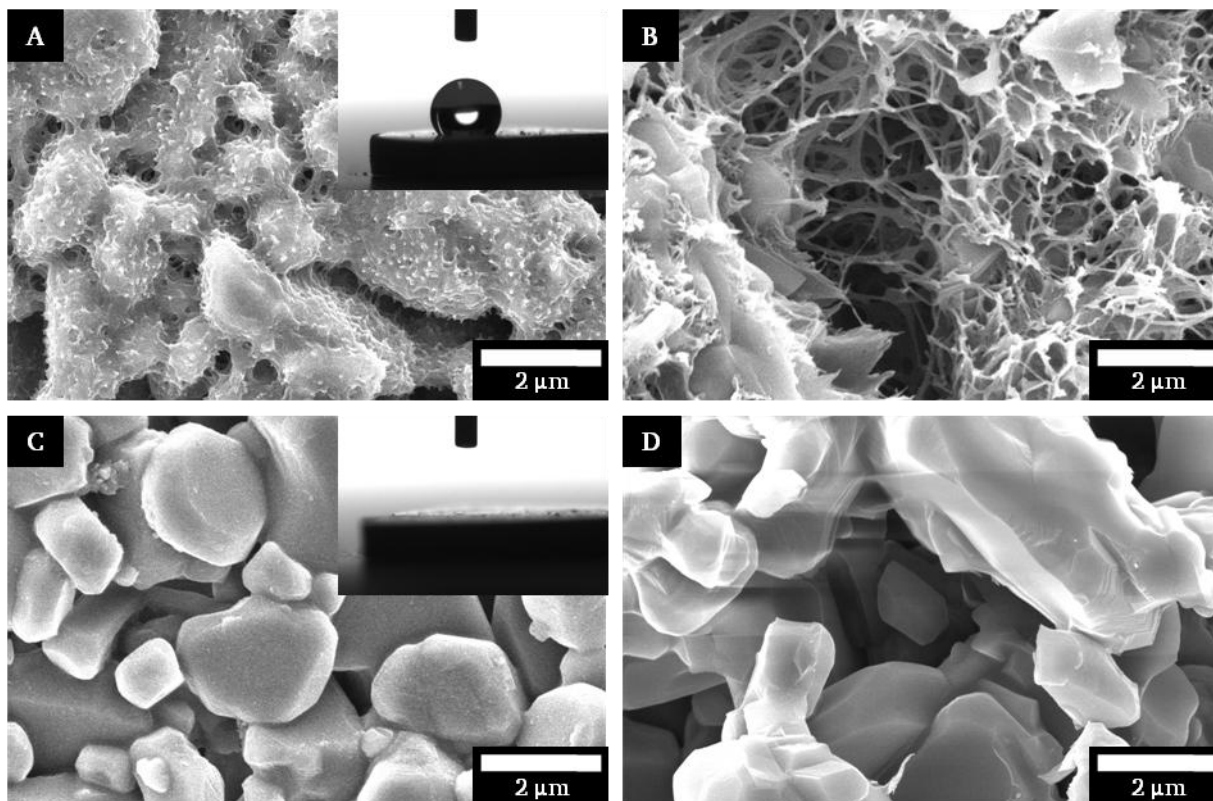


Abbildung 74: REM-Aufnahmen der externen Porenoberfläche und Kontaktwinkel gegenüber Wasser (A und B) und REM-Aufnahmen der internen Porenoberflächen (B und D) einer APTMS vorfunktionalisierten ALOX-Membran (A und B) sowie einer unmodifizierten ALOX-Membran (C und D) nach der Umsetzung mit PA-NCA in DCM in Anwesenheit von n-Octylamin.

Abbildung 74.B zeigt ebenfalls die Ausbildung eines deutlichen Xerogels (vgl. Abbildung 71.B). Im Gegensatz zur pPA funktionalisierten ALOX-Membran aus Abbildung 71.A ist die externe Porenoberfläche der funktionalisierten ALOX-Membran nicht vollständig zugesetzt. Dies verdeutlicht die gewisse Varianz in Bezug auf eine gleichmäßige und reproduzierbare Beschichtung der ALOX-Membranen. Dies geht vermutlich auf in Lösung initiierte Polymerisationen, welche durch hydrolysierte NCA-Monomere erfolgt, zurück. Die Funktionalisierung der internen Porenoberfläche weist im Gegensatz dazu eine relativ hohe Reproduzierbarkeit in Bezug auf die Beschichtung auf. Die Abbildung 74.C und D bestätigen, dass in Abwesenheit eines immobilisierten Initiators, trotz Anwesenheit eines freien Initiators, keine stabilen Strukturen innerhalb der Poren beobachtet werden. Die ALOX-Membran weist im Gegensatz zur ALOX-Membran, welche mit APTMS vorfunktionalisiert wurde, einen hydrophilen Charakter auf. Dies demonstriert, dass ein immobilisierter Initiator für eine effektive Anbindung der Polymerstrukturen notwendig ist.

Eine elektrodialytische Messung einer pPA funktionalisierten ALOX-Membran (aus Abbildung 74.A und B) ist in Abbildung 75 dargestellt. Eine analoge Konditionierung mit dem Akzeptorkammer-elektrolyten Arginin weist nach kurzer Zeit einen extremen EOF auf, welcher auf eine zunehmende Deformation des pPA Xerogels zurückzuführen ist (siehe Anhang III). Daher erfolgt die Konditionierung der im Folgenden gezeigten elektrodialytischen Messungen mit

wasserlöslichem Polyethylenimin (PEI,  $M_n=10.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , verzweigt) als Akzeptorkammer-elektrolyten. Es wird vermutet, dass der Polyelektrolyt PEI eine geringere elektrophoretische Mobilität als entsprechende Argininiumionen besitzt und desweiteren die Viskosität der Lösung erhöht. Beides sollte einen EOF in Richtung Donorkammer verringern (siehe Gleichung 18 und 17, Kap. 3.7). Die Konzentration der PEI-Lösung beträgt 2.15 mM (0.5 M bezogen auf die Monomereinheit). Darüberhinaus wird als Donorkammerlösung eine höher konzentrierte Ölsäurelösung (150 mM Arg/ 50 mM Ölsäure) eingesetzt. Es zeigte sich in vorherigen elektrodialytischen Messungen, dass sich bei höher konzentrierten Ölsäurelösungen bei gegebenen Bedingungen deutlich erkennbare Gele auf der Oberfläche der ALOX-Membran abscheiden. Je nachdem, auf welcher Seite sich das Gel abscheidet (donorkammerseitig oder akzeptorkammerseitig) lassen sich qualitative Rückschlüsse auf den etwaigen Oleationentransport ziehen. Die Zusammensetzung der jeweiligen Gele kann anhand IR-Spektroskopie untersucht werden. Die in Abbildung 75 dargestellte elektrodialytische Messung ist in zwei Abschnitte unterteilt. In dem ersten Abschnitt beträgt die angelegte Spannung 20 Volt und in dem zweiten Abschnitt 40 Volt. Aufgrund des eingesetzten PEI als Akzeptorkammer-elektrolyten und der Tatsache, dass PEI und Oleationen ein wasserunlösliches Gel bilden, ist eine quantitative Bestimmung der Oleationenkonzentration in der Akzeptorkammer nicht möglich.

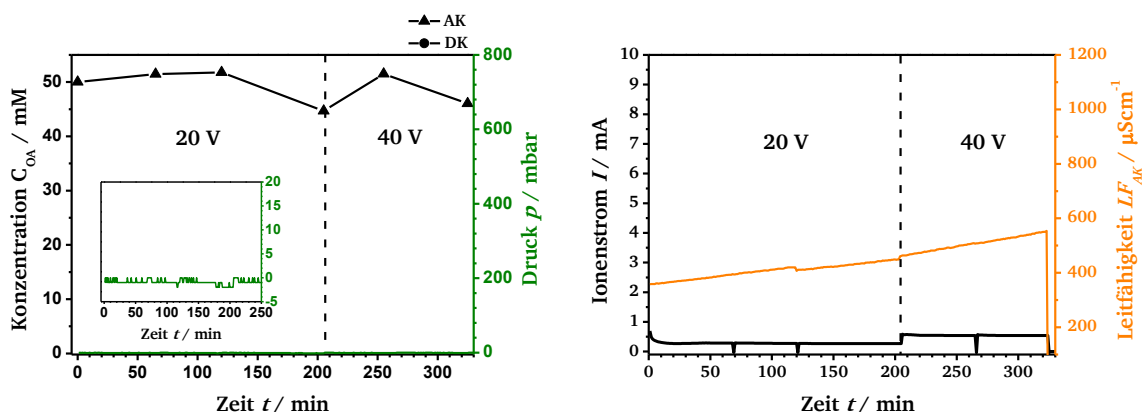


Abbildung 75: Elektrodialytische Messung einer pPA funktionalisierten ALOX-Membran. Auftragung der Oleationenkonzentration in der DK und des Druckes in der DK gegen die Messzeit (links). Auftragung des Ionenstroms sowie der Leitfähigkeit der Akzeptorkammerlösung gegen die Messzeit (rechts). Mit 2.15 mM (0.5 M bezogen auf die Monomereinheit) PEI-Lösung als AK-Lösung und 150 mM Arginin-/ 50 mM Ölsäure-lösung als DK-Lösung sowie einer angelegten Spannung von 20 Volt (erste Abschnitt) und 40 Volt (zweite Abschnitt).

Der Verlauf der Oleationenkonzentration in der Donorkammer nimmt tendenziell leicht ab und weist eine relativ hohe Streuung der einzelnen Messpunkte auf. Dies ist auf eine ungleichmäßige Gelbildung bzw. -ablösung auf der Oberfläche der ALOX-Membran zurückzuführen. Im Verlaufe der elektrodialytischen Messung scheidet sich auf der Akzeptorkammerseite ein weißes und wasserunlösliches Gel auf der Membranoberfläche ab (siehe Abbildung 76). Während der gesamten Messung wird keinerlei Druckanstieg in der Donorkammer beobachtet, weshalb davon ausgegangen wird, dass kein EOF in Richtung Donorkammer stattfindet. Der Ionenstrom ist insgesamt sehr gering und verbleibt nach einem anfänglichen Abfall auf einem annähernd konstanten Niveau. Die Leitfähigkeit in der Akzeptorkammer steigt mit dem entsprechendem Ionenstrom linear an. Dies ist auf eine



zunehmende Protonierung des PEIs zurückzuführen. Die Messung in Abbildung 75 verdeutlicht, dass eine Verringerung der Porengröße sowie der Einsatz eines elektrophoretisch weniger mobilen Elektrolyten in der Akzeptorkammer zu einer Eliminierung des EOFs führt. Die Bildung des weißen, wasserunlöslichen Gels auf der Akzeptorkammerseite der ALOX-Membran belegt den Oleationentransport durch die pPA funktionalisierte ALOX-Membran. Hierbei nimmt die Oleationenkonzentration der Donorkammer um 4.6 mM ab. Dies entspricht bei einem Donorkammervolumen von 26 mL einer transportierten Stoffmenge von 119  $\mu\text{mol}$ . Das in Abbildung 76 gezeigte IR-Spektrum des eingetrockneten Gels weist auf die vorhandenen Oleationen hin. Als Referenz dient die eingetrocknete 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäurelösung, welche üblicherweise als Donorkammerlösung eingesetzt wird.

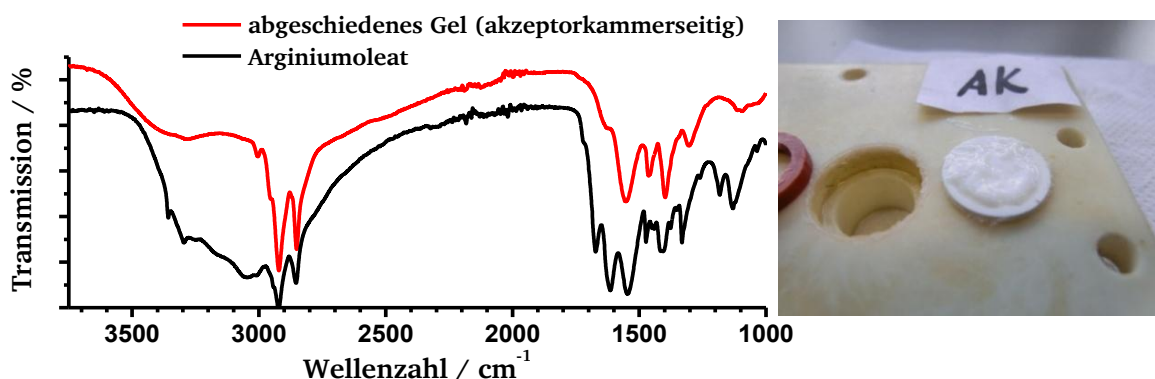


Abbildung 76: IR-Spektrum (Totalreflexion) des abgeschiedenen Gels auf der Akzeptorkammerseite der pPA funktionalisierten ALOX-Membran (rotes Spektrum) nach der elektrodialytischen Messung und der eingetrockneten 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäurelösung (schwarzes Spektrum). Lichtbild der Oberfläche der defunktionalisierten ALOX-Membran nach der elektrodialytischen Messung.

Das IR-Spektrum des abgeschiedenen Gels und des Rückstandes der Arginin-Ölsäurelösung weisen charakteristische CH-Valenzschwingungen der Methylen- bzw. Methylgruppen bei Wellenzahlen von 2921 bzw. 2851  $\text{cm}^{-1}$  auf, welche den aliphatischen Rest der Oleationen zugeordnet werden. Im Falle des Arginin/Argininiumoleats aus der eingetrockneten 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäurelösung treten zwei intensive Schwingungsbanden bei 1545 und 1404  $\text{cm}^{-1}$  auf, welche den antisymmetrischen und symmetrischen C=O-Valenzschwingungen der Carboxylatgruppen des Arginins und des Oleations zuzuordnen sind. Die relativ intensiven Schwingungsbanden bei 1675 und 1616  $\text{cm}^{-1}$  gehen im Falle des Arginin/Argininiumoleats auf das überschüssige Arginin zurück. Dabei ist die Schwingungsbande bei 1675  $\text{cm}^{-1}$  auf die asymmetrische Deformationsschwingung der Ammoniumgruppe des Arginins ( $\text{R}_1\text{NH}_3^+$ ) und die Schwingungsbande bei 1616  $\text{cm}^{-1}$  auf die entsprechende symmetrische  $\text{NH}_2$ -Deformationsschwingung der Guanidinygruppe zurückzuführen. Diese Schwingungsbanden sind im Falle des abgeschiedenen Gels deutlich geringer in der Intensität. Dies deutet darauf hin, dass die Ammonium- bzw. Guanidiniumgruppen vermehrt durch Oleationen komplexiert sind. Desweiteren tritt die Valenzschwingung der Ammoniumgruppe bei 3045  $\text{cm}^{-1}$  auf. Diese Schwingungsbande wird im Falle des abgeschiedenen Gels ebenfalls nicht beobachtet. Die scharfe Schwingungsbande bei 1331  $\text{cm}^{-1}$  wird den  $\text{CH}_2$ -Pendelschwingungen der  $\beta$ - bzw.  $\delta$ -ständigen Methylengruppen des Arginins zugeordnet. Die entsprechende Schwingungsbande bei 1305  $\text{cm}^{-1}$  im Falle des abgeschiedenen Gels ist auf die  $\alpha$ -ständige Methylengruppe der Oleationen zurückzuführen. Weitere Schwingungsbanden, welche dem Arginin zugeordnet

werden können, werden in dem Spektrum des abgeschiedenen Gels nicht beobachtet.<sup>[271]</sup> Allerdings wird eine stärkere Schwingungsbande bei  $1464\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, welche auf die zusätzlichen CH-Deformationsschwingen des PEIs zurückzuführen ist. Darüber hinaus besitzt das abgeschiedene Gel eine geringe Wasserlöslichkeit. Demnach bildet das PEI zusammen mit den Oleationen ein wasserunlösliches Gel, welches sich auf der hydrophoben Membranoberfläche abscheidet.

Um den absoluten Oleationentransport zu erhöhen, wird eine elektrodialytische Messung bei einer angelegten Spannung von 40 Volt durchgeführt. Dabei wird zusätzlich eine Selektivität bezüglich dem Albumin untersucht. Als Donorkammerlösung wird eine 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäure-/  $4\text{ gL}^{-1}$  Albuminlösung eingesetzt (siehe Abbildung 77).

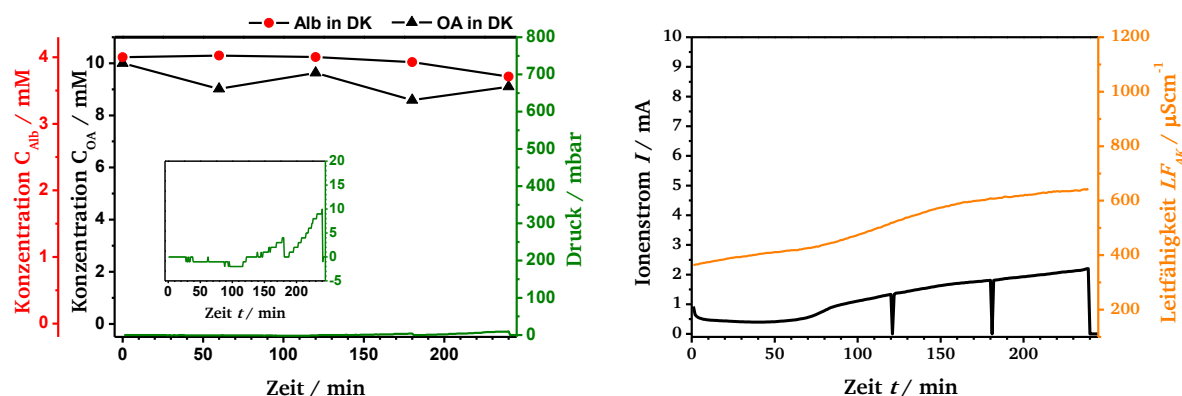


Abbildung 77: Elektrodialytische Messung einer pPA funktionalisierten ALOX-Membran. Auftragung der Oleationenkonzentration in der DK und des Druckes in der DK gegen die Messzeit (links). Auftragung des Ionenstroms sowie der Leitfähigkeit der Akzeptorkammerlösung gegen die Messzeit (rechts). Mit 2.15 mM PEI-Lösung als AK-Lösung und 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäure-/  $4\text{ gL}^{-1}$  Albuminlösung als DK-Lösung sowie einer angelegten Spannung von 40 Volt.

Die Messung weist ebenfalls eine starke Streuung der Oleationenkonzentration in der Donorkammer auf. Dies ist ebenfalls auf eine Gelbildung sowie auf eine zusätzliche Durchmischung der Donorkammerlösung während der Probenentnahme zurückzuführen. Allerdings wird nach der Messung das Gel auf der Donorkammerseite und nicht wie zuvor auf der Akzeptorkammerseite der ALOX-Membran beobachtet (siehe Abbildung 78). Dies geht auf den einsetzenden EOF zurück, welcher ab der 150. Minute zu beobachten ist (siehe Abbildung 77). Der Druck in der Donorkammer steigt hierbei gegen Ende der elektrodialytischen Messung auf insgesamt 10 mbar an. Ohne einen zwischenzeitlichen Druckausgleich während der Probenentnahme wäre der Druck wahrscheinlich auf etwa 14 mbar angestiegen (Summe der beiden Druckwerte vor dem Druckausgleich). Die Albuminkonzentration in der Donorkammer sinkt im Verlaufe der Messung leicht. Dies könnte ein Indiz dafür sein, dass auch geringe Mengen des Albumins in dem Gel abgeschieden werden. Der Ionenstrom beträgt nach anfänglichem Abfall etwa 0.48 mA und entspricht somit dem Wert in der vorherigen Messung bei 40 Volt (siehe Abbildung 75). Allerdings wird nach etwa 55 Minuten ein Anstieg des Ionenstroms beobachtet. Dies ist auf eine Aufweitung der wässrigen Kanäle zurückzuführen. Mit dem steigenden Ionenstrom steigt auch die Leitfähigkeit der Akzeptorkammerlösung deutlich an. Dies wird durch die zusätzliche Protonierung der PEI-Moleküle sowie migrierende Ionen aus der Albumin-Stammlösung verursacht. Das Abflachen der Leitfähigkeitskurve ab der 150. Minute steht offensichtlich mit dem einsetzenden EOF in



Zusammenhang. Demnach erhöht sich die elektrophoretische Mobilität der PEI-Moleküle mit zunehmendem Protonierungsgrad, sodass bei Überschreitung eines gewissen Grenzwertes die elektrophoretische Mobilität ausreicht, um einen EOF in Richtung Donorkammer in Gang zu setzen. Durch den entstehenden Volumenstrom in Richtung Donorkammer steigt die Ionenkonzentration in der Akzeptorkammer insgesamt nur noch minimal an. Dabei findet kein signifikanter Oleationentransport durch die ALOX-Membran in Richtung Akzeptorkammer statt. Stattdessen migrieren die polykationischen PEI-Moleküle in Richtung Donorkammer. Diese bilden dort mit den Oleationen aus der Donorkammerlösung stabile Säure-Base-Addukte, welche sich in Form des beobachteten Gels auf der Donorkammerseite der ALOX-Membran abscheiden. Durch den einsetzenden EOF wird ein etwaig zuvor vorhandenes Gel auf der Akzeptorkammerseite der ALOX-Membran durch die Membran auf die Donorkammerseite gedrückt, sodass gegen Ende der Messung keinerlei Gel auf der Akzeptorkammerseite der ALOX-Membran festzustellen ist. Abbildung 78 zeigt das IR-Spektrum des eingetrockneten Gels.

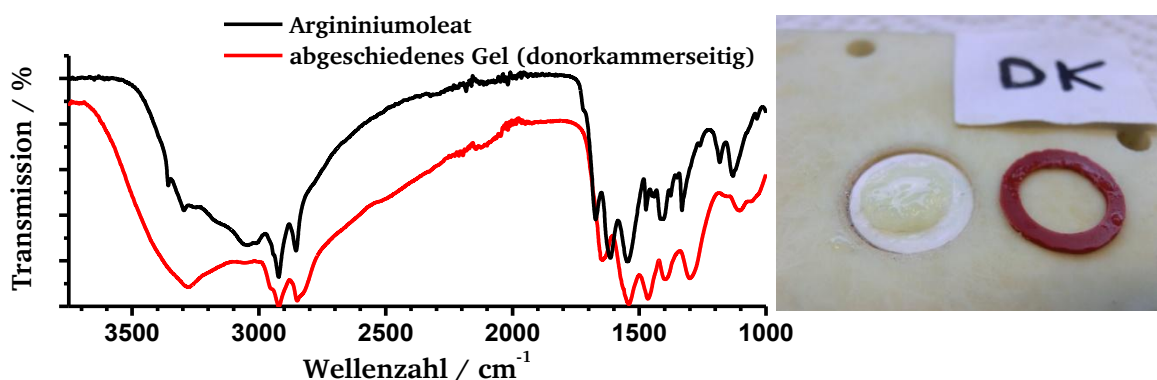


Abbildung 78: IR-Spektrum (Totalreflexion) des abgeschiedenen Gels auf der Donorkammerseite der pPA funktionalisierten ALOX-Membran (rotes Spektrum) nach der elektrodialytischen Messung und der eingetrockneten 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäurelösung (schwarzes Spektrum). Lichtbild des Oberfläche der ALOX-Membran nach der elektrodialytischen Messung.

Als Referenz dient der Rückstand einer eingetrockneten 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäurelösung (siehe Abbildung 78, schwarzes Spektrum). Im Vergleich zu dem IR-Spektrum des abgeschiedenen Gels aus Abbildung 76 (akzeptorkammerseitig) weist das IR-Spektrum des abgeschiedenen Gels (donorkammerseitig) zusätzliche Schwingungsbanden auf, welche auf Polypeptide hinweisen. So ist die verbreiterte Schwingungsbande um  $3280\text{ cm}^{-1}$  auf eine NH-Valenzschwingung und die Schwingungsbande bei  $1645\text{ cm}^{-1}$  auf eine C=O Valenzschwingung einer Amidbindung zurückzuführen. Desweiteren wird eine schwache Schwingungsbande bei etwa  $3060\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, welche auf die aromatischen CH-Valenzschwingung der Seitenkette des Polyphenylalanins zurückzuführen sein könnte. Diese könnte jedoch auch auf eine Valenzschwingung der Ammoniumgruppe des Arginins zurückzuführen. Die verbreiterte und in Relation etwas intensivere Schwingungsbande bei  $1541\text{ cm}^{-1}$  geht unter anderem auf die zusätzliche NH-Spreizschwingung zurück (vgl. Kap. 4.2.5). So werden die charakteristischen Peptidschwingungsbanden vermutlich durch geringe Mengen des angebundenen Albumins oder durch sich ablösende pPA-Polymerketten hervorgerufen. Allerdings könnte beispielsweise die Schwingungsbande bei  $1645\text{ cm}^{-1}$  auch auf eine zu höheren Wellenzahlen verschobene symmetrische  $\text{NH}_2$ -Deformationsschwingung der Guanidinygruppe zurückzuführen sein (vgl. Abbildung 119, Kap. 4.4.3). Die intensiven

Schwingungsbanden, welche den komplexierten Oleationen (2922, 2849, 1541, 1398 und 1301  $\text{cm}^{-1}$ ) sowie dem PEI (3045 und 1465  $\text{cm}^{-1}$ ) zuzuordnen sind, weisen darauf hin, dass sich das Gel jedoch hauptsächlich aus dem Säure-Base-Addukt aus PEI und Ölsäure zusammensetzt (vgl. Abbildung 76). Die zusätzlichen Schwingungsbanden können nicht eindeutig zugeordnet werden. Als Ursache dieser Schwingungsbanden könnten somit eingebundenes Albumin, das Arginin aus der Donorkammer sowie abgelöste pPA-Ketten verantwortlich sein.

In Bezug auf einen etwaige Auflösungsprozess während den elektrodialytischen Messungen werden im Anschluss erneut REM-Aufnahmen sowie IR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt (siehe Abbildung 79).

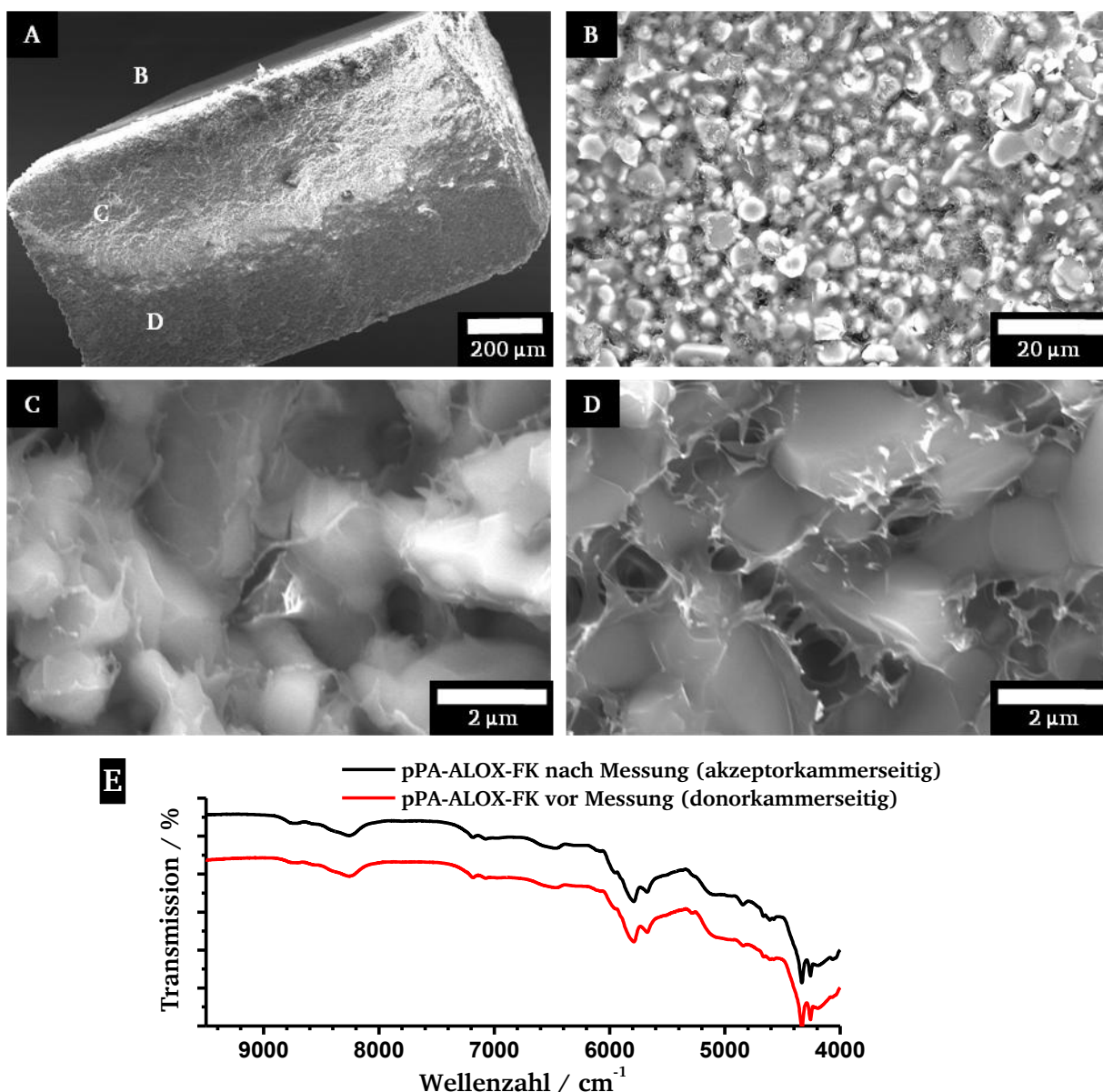


Abbildung 79: REM-Aufnahmen des Querschnitts (A), der akzeptorkammerseitigen Porenoberfläche (B) sowie die interne Porenoberfläche (C und D) der pPA funktionalisierten ALOX-Membran nach der elektrodialytischen Messungen. NIR-Spektren (Ulbrichtkugel) der akzeptorkammerseitigen (schwarzes Spektrum) und der donorkammerseitigen (rotes Spektrum) Porenoberflächen einer pPA funktionalisierten ALOX-Membran nach den elektrodialytischen Messungen (E).



---

des Elektrolyten PEI der EOF nach Gleichung 18 (siehe Kap. 3.7) vermindert bzw. vollständig unterdrückt. Dadurch können Oleationen aufgrund der höheren elektrophoretischen Mobilität durch die ALOX-Membran in Richtung Akzeptorkammer migrieren. Die Oleationen bilden daraufhin zusammen mit dem PEI-Elektrolyten auf der Akzeptorkammerseite das oben beschriebene wasserunlösliche Gel. Die Beobachtung, dass das Gel auf der Akzeptorkammerseite der Membran beobachtet wird ist ein starkes Indiz für die höhere elektrophoretische Mobilität der Oleationen. Das anfängliche Absinken des Ionenstroms ist auf einen zusätzlichen elektrischen Widerstand durch das sich bildende hydrophobe Gel zurückzuführen (siehe Abbildung 75 und Abbildung 76). Etwaig migrierende Hydroxidionen werden von den protonierten PEI-Molekülen unter Rückbildung von Wasser abgefangen. Der rechte Teil der Abbildung beschreibt die Gelabscheidung im Falle eines schwachen EOFs ( $v_{EOF} > 0$ ). Demnach kommt es durch die zunehmende Protonierung des PEI-Elektrolyten in der Akzeptorkammer (Protonenabgabe der bipolaren Membran, siehe Abbildung 12, Kap. 4.1) mit zunehmender Messzeit zu einer Verformung der netzwerkartigen Struktur. Die Deformation des Netzwerkes bewirkt eine zunehmende Vergrößerung der Poren sowie eine damit verbundene Verbreiterung der leitenden Kanäle (siehe Abbildung 79. D). Dies äußert sich zunächst in einem Anstieg des Ionenstroms (siehe Abbildung 77). Durch den erhöhten Ionenstrom werden wiederum vermehrt Protonen in die Akzeptorkammer abgegeben, sodass der Protonierungsgrad der PEI-Moleküle zusätzlich steigt. Die dadurch steigende elektrophoretische Mobilität ermöglicht im Zusammenhang mit der Verbreiterung der leitenden Kanäle einen schwachen EOF. Dabei geht der einsetzende EOF mit der Abflachung der Leitfähigkeit der Akzeptorkammerlösung einher. Der EOF bzw. die Migration der PEI-Moleküle verhindert einen effektiven Transport von Oleationen durch die ALOX-Membran, da diese bereits in der Donorkammer durch die migrierenden PEI-Moleküle abgefangen werden. Desweiteren verursacht der EOF eine zusätzliche Ablösung der schwach gebundenen Polyphenylalanin-Ketten und verstärkt sich durch die damit verbundene Porenvergrößerung zunächst selbst. Neben der chaotropen Wirkung des Arginins ist auch eine Unterbrechung der "end-to-end" Wechselwirkungen der pPA- $\alpha$ -Helices durch das wässrige Medium zu berücksichtigen (siehe Kap. 4.2.2).

---

### 4.3.5 Zwischenfazit II mit kapitelübergreifender Auswertung

---

In dem Kapitel 4.3 werden die erhaltenen Erkenntnisse aus Kapitel 4.2 genutzt, um ein mechanisch und chemisch stabileres Trägermaterial mit Polyaminosäuren zu funktionalisieren. Es werden Filterkeramiken auf Basis von gesinterten Korundpartikeln eingesetzt und entsprechend den zuvor untersuchten PAOX-Membranen funktionalisiert. Die mittlere Porengröße der verwendeten ALOX-Membran beträgt 1637 nm (siehe Abbildung 81). Das beobachtete Maximum der Porengrößenverteilung liegt bei 1348 nm. In den Kapiteln 4.3.2 bis 4.3.4 wird untersucht, inwieweit die Porengröße mit Hilfe des entstehenden Polymerfilms verringert werden kann. Zunächst erfolgt in Kapitel 4.3.2 eine pBzG Funktionalisierung der ALOX-Membran. Im Vergleich zu der entsprechenden Funktionalisierung der PAOX-Membranen zeigt sich ebenfalls ein stark ausgeprägter Polymerfilm, welcher die Porengröße deutlich verringert. Diese ist im Vergleich zu einer unmodifizierten ALOX-Membran mit einem Maximum der Porengrößenverteilung bei 122 nm um 91 % verringert (siehe Abbildung 81). Dies wird in der durchgeführten elektrodialytischen Messung sehr deutlich. Durch die Verringerung der Porengröße kommt es zu einer deutlichen Verstärkung des EOFs. Der Anteil des durch den EOF verursachten Volumenstrom in die Donorkammer ist dabei maßgeblich, sodass nur minimal bzw. keine Oleationen in die Akzeptorkammer transportiert werden. Hierbei werden die elektrodialytischen Eigenschaften hauptsächlich durch zusätzliche Poren im Bereich der Mesoporesizität bestimmt (siehe Abbildung 81). In dem Kapitel 4.3.3 werden ALOX-Membranen mit pPA funktionalisiert. Dabei bildet sich durch eine in THF durchgeführte Polymerisation ein deutlicher, aber im Vergleich zur pBzG funktionalisierten ALOX-Membran etwas weniger stark ausgeprägter Polymerfilm aus. Trotz des kompakteren und homogenen Polymerfilms wird ein Maximum der Porengrößenverteilung bei 885 nm festgestellt. Die Porengröße ist somit im Vergleich zu einer unmodifizierten ALOX-Membran um 34 % verringert. Dies wird in der entsprechenden elektrodialytischen Messung anhand des erhöhten EOFs ebenfalls deutlich. Im Gegensatz zu der elektrodialytischen Messung einer pBzG funktionalisierten ALOX-Membran wird hierbei ein druckgetriebener Volumenstrom in die Akzeptorkammer beobachtet. Eine Selektivität bezüglich Oleationen und Albumin wird dementsprechend nicht festgestellt. Aufgrund des besonderen Fokus dieser Arbeit auf dem Polyphenylalanin werden hier Untersuchungen bezüglich eines weiteren Lösungsmittels durchgeführt. So bildet sich mit zunehmendem Anteil an Dichlormethan verstärkt ein Lyo- bzw. Xerogel aus. Wird die Polymerisation in reinem DCM durchgeführt entstehen feine netzwerkartige Strukturen, welche einen deutlichen Einfluss auf die Porengröße der ALOX-Membranen besitzen (siehe Abbildung 81). Hierbei wird ein Maximum der Porengrößenverteilung bei 93 nm beobachtet. Allerdings weist die entsprechende porosimetrische Messung eine zusätzliche breite Porengrößenverteilung in dem mesoporösen bis mikroporösen Größenbereich auf.

In den elektrodialytischen Messungen zeigt sich, dass prinzipiell ein Transport von Oleationen durch den Einsatz eines hochmolekularen Elektrolyten möglich ist. Hierbei kommt es zu einer Abscheidung eines gelartigen, wasserunlöslichen Säure-Base-Addukts aus PEI und Ölsäure auf der Akzeptorkammerseite der ALOX-Membran. Demnach kann durch die Verkleinerung der Porengröße sowie durch eine Erhöhung der Viskosität der Akzeptorkammerlösung bzw. eine Verringerung der elektrophoretischen Mobilität des Akzeptorkammerelektrolyten der EOF, bei



gleichzeitigem Oleationentransport in Richtung Akzeptorkammer, vollständig unterdrückt werden. Allerdings zeigt sich mit zunehmender Messdauer eine allmähliche Verformung bzw. Auflösung der netzwerkartigen Struktur. Diese Deformation führt zur Entstehung eines schwachen EOFs, welcher einen effektiven Oleationentransport durch die funktionalisierte ALOX-Membran in Richtung Akzeptorkammer erschwert. Nichtsdestotrotz zeigen diese Untersuchungen, dass es prinzipiell möglich ist, Oleationen elektrodialytisch aus einem wässrigen Medium abzutrennen. In Abbildung 81 sind die thermogravimetrischen sowie die porosimetrischen Messungen der in den Kapiteln 4.3.2 bis 4.3.4 beschriebenen ALOX-Membranen gezeigt.

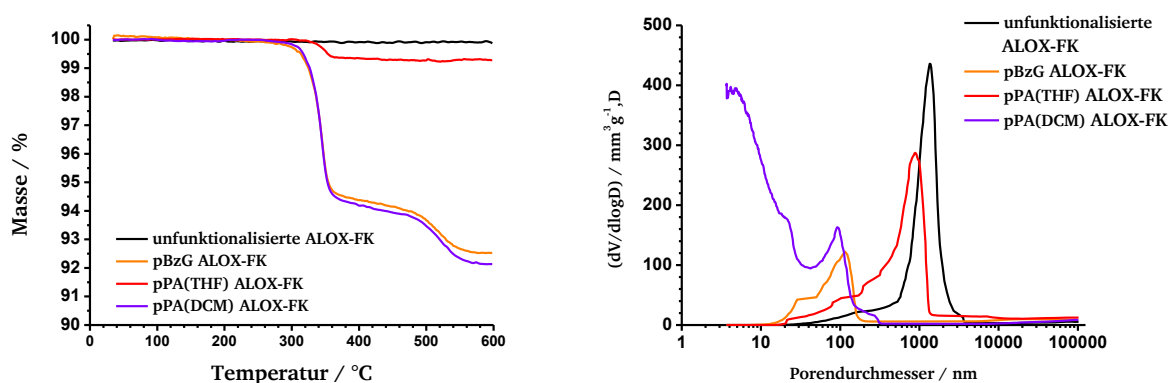


Abbildung 81: Thermogravimetrische Messungen (linkes Diagramm) sowie porosimetrische Messungen (rechtes Diagramm) der funktionalisierten ALOX-Membranen aus den Kapiteln 4.3.1 bis 4.3.4.

In der rechten Abbildung sind die Porengrößenverteilungen einer unmodifizierten, einer pBzG funktionalisierten und zweier pPA funktionalisierten ALOX-Membranen gezeigt, wobei die pPA Funktionalisierung in THF sowie in DCM erfolgte. Desweiteren veranschaulichen die thermogravimetrischen Messungen in der linken Abbildung den relativen Massenanteil des jeweiligen Polymerfilms am Gesamtgewicht der beschichteten ALOX-Membranen. Hierbei beträgt der Massenverlust der in THF funktionalisierten pPA-ALOX-Membran im Vergleich zu einer unmodifizierten ALOX-Membran 0.7 %. Der entsprechende Massenverlust der in DCM funktionalisierten pPA funktionalisierten ALOX-Membran beträgt hingegen 7.8 %. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den in den REM-Aufnahmen festgestellten Beobachtungen (siehe Abbildung 67, Kap. 4.3.3 und Abbildung 74, Kap. 4.3.4). Die pBzG funktionalisierte ALOX-Membran weist einen Massenverlust von 7.5 % auf. Ein Vergleich der in Kapitel 4.3.4 in DCM funktionalisierten pPA- ALOX-Membran und der in Kapitel 4.3.2 pBzG funktionalisierten ALOX-Membran verdeutlicht den Einfluss der Morphologie des Polymerfilms auf die Porengrößenverteilung und damit auf die elektrodialytischen Eigenschaften der ALOX-Membran. Demnach verringert sich die Porengröße, trotz ähnlichem, relativem Massenanteil der Polymerfilme, unterschiedlich stark. So weist die in DCM mit pPA funktionalisierte ALOX-Membran durch die Ausbildung eines Lyo- bzw. eines Xerogels eine deutlich breitere Porengrößenverteilung mit insgesamt wesentlich kleineren Poren auf.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass eine Verringerung der Porengröße durch eine Funktionalisierung mit hydrophoben Polymeren auf Basis von Polyaminosäuren erfolgreich realisiert werden konnte. Die Porengröße ist in Bezug auf die Stärke des EOF entscheidend. Demnach kommt es bei kleineren Poren zu einem stärkeren EOF, welcher durch die

---

Adsorption von negativ geladenen Oleationen auf der hydrophoben Oberfläche der ALOX-Membran zusätzlich verstärkt wird. Im Falle der stark ausgeprägten Polymerfilmen muss berücksichtigt werden, dass wahrscheinlich auch ein gewisser Anteil an Polymerketten nicht durch eine kovalente Verankerung, sondern vielmehr durch hydrophobe Wechselwirkungen oder einer Vernetzung bzw. Verdrillung der  $\alpha$ -Helices in die beobachteten Polymerstrukturen integriert werden. Die Polymerfilme sind gegenüber einer Behandlung mit Lösungsmitteln sowie der eingesetzten 150 mM Argininlösung relativ stabil. Diese weisen nach dem Einlegen innerhalb der Poren lediglich eine leichte Verformung der Morphologie auf. Durch eine erzwungene Konvektion durch den einsetzenden EOF während den elektrodialytischen Messungen kommt es jedoch zu einer zusätzlichen Verformung bzw. zu einer Ablösung schwach gebundener Polymerketten. In Bezug auf eine elektrodialytische Abtrennung von Oleationen wird deutlich, dass eine Verringerung der Porengröße, wie im Falle der netzwerkartigen pPA-Struktur, in Kombination mit dem eingesetzten Akzeptorkammer-elektrolyten PEI, den EOF zumindest zeitweise unterdrückt. Eine Verringerung der Porengröße ohne den Einsatz des PEI als Akzeptorkammer-elektrolyten führt zu einem extremen EOF (siehe Abbildung 64 und Abbildung 65, Kap. 4.3.2). Im Falle der pBzG funktionalisierten ALOX-Membran dominiert der EOF, sodass kaum Oleationen in Richtung Akzeptorkammer transportiert werden. Im Falle einer Reduzierung der angelegten Spannung ist davon auszugehen, dass ein unselektiver, druckgetriebener Volumenstrom in Richtung der Akzeptorkammer stattfindet. Im Gegensatz dazu wird während den elektrodialytischen Messungen der pPA funktionalisierten PAOX-Membranen bei gleicher angelegter Spannung ein Rückflussspunkt beobachtet (vgl. Abbildung 34 und Abbildung 37, Kap. 4.2.3). Dies ist zunächst verwunderlich, da das Trägermaterial der PAOX-Membranen eine nominelle Porengröße von 100 nm und die ALOX-Membranen eine gemessene Porengröße von 1348 nm aufweisen. Allerdings weist die pBzG funktionalisierte ALOX-Membran zusätzlich eine relativ breite Porengrößenverteilung im Bereich zwischen 20 und 100 nm auf. Die elektrodialytischen Eigenschaften der pBzG funktionalisierten ALOX-Membran werden somit offensichtlich durch die kleineren Poren ("Engstellen") maßgeblich bestimmt (siehe Abbildung 36, Kap. 4.2.3). Im Falle der pPA funktionalisierten PAOX-Membran ist von einer wesentlich geringeren Porengrößenverteilung mit insgesamt größeren Poren auszugehen. Entsprechende pPA funktionalisierte ALOX-Membran zeigen ebenfalls einen Rückflussspunkt während den elektrodialytischen Messungen (siehe Abbildung 68 und Abbildung 69, Kap. 4.3.3). Dies ist auf die insgesamt größeren Poren (Maximum der Porengrößenverteilung bei 885 nm) zurückzuführen.

---

### 4.3.6 Polylysin funktionalisierte ALOX-Membranen

---

Eine Funktionalisierung der ALOX-Membranen mit pLys ermöglicht weitere Derivatisierungen der Aminogruppen. Die primären Aminogruppen können mit verschiedenen Reagenzien umgesetzt werden und somit den chemischen Charakter des Polymerfilms stark beeinflussen. Die hier verwendeten Reagenzien, namentlich Methyljodid, 1-Benzylbromid, 1-Ioddodecan und Pyrazol-1-carboxamidinmonohydrochlorid, werden in den folgenden Kapiteln hinsichtlich des Einflusses auf die elektrodialytischen Messungen untersucht. Diese Reagenzien sind kommerziell leicht erhältlich und für eine etwaige spätere technische Anwendung interessant. Die Umsetzung mit den oben genannten Reagenzien verläuft analog zu den Kapiteln 4.2.7 bis 4.2.9 Als Referenz für die unterschiedlichen Funktionalisierungen dient eine pLys funktionalisierte ALOX-Membran. Die pLys funktionalisierte ALOX-Membran wird durch die Entschüttung des angebunden p-Z-Lys-Polymerfilm erhalten. Die Beschichtung mit Z-Lys-NCA erfolgt dabei in einer 25 mM Z-Lys-NCA-Lösung in THF. Demnach gilt es, die Porosität aufrecht zu erhalten, da ein etwaiges Hydrogel, welches das Porenvolumen vollständig ausfüllt, durch anwesende Oleationen eine Verstopfung der Membran bewirkt (siehe Kap. 4.2.8 und 4.2.9). In Abbildung 82 sind die REM-Aufnahmen der externen und internen Porenoberflächen sowie die Kontaktwinkel gegenüber Wasser einer pLys funktionalisierten ALOX-Membran dargestellt.

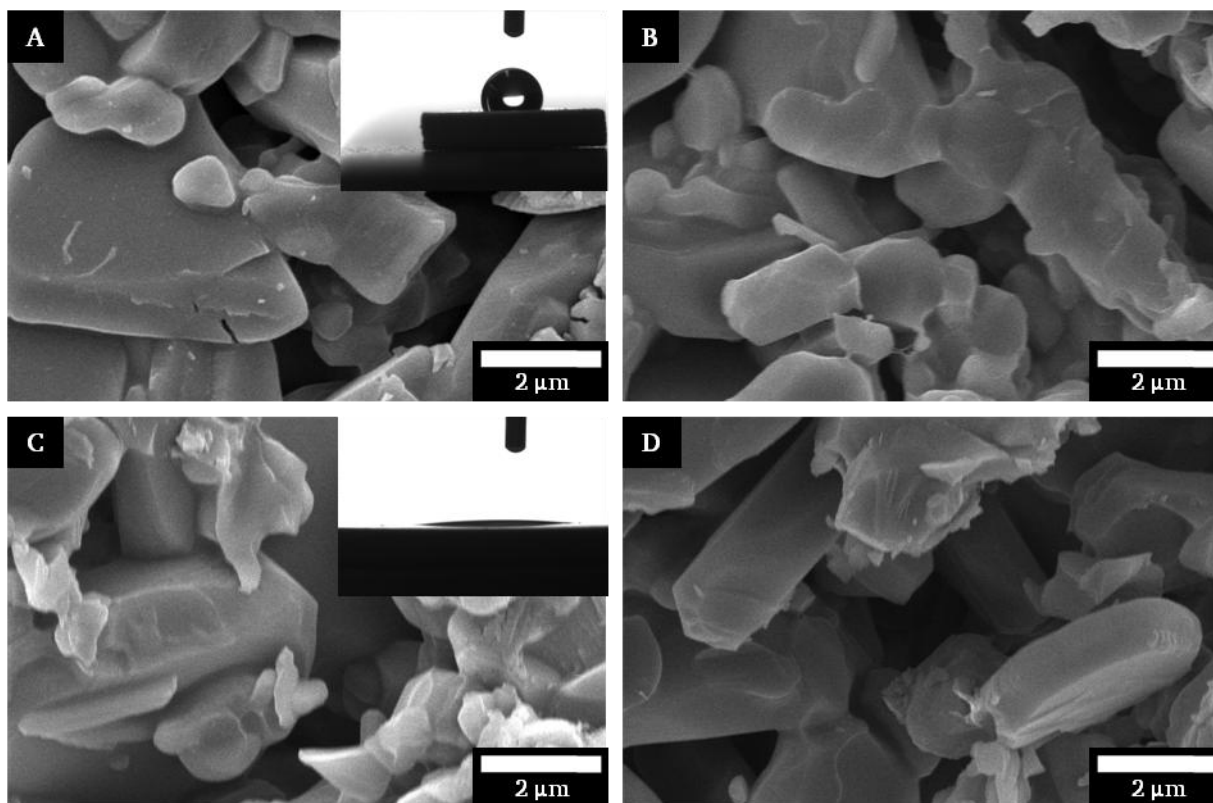


Abbildung 82: REM-Aufnahmen der externen Porenoberfläche und Kontaktwinkel gegenüber Wasser sowie REM-Aufnahmen der internen Porenoberfläche einer p-Z-Lys funktionalisierten (A und B) sowie einer pLys funktionalisierten (C und D) ALOX-Membran.

Die REM-Aufnahmen weisen sowohl vor (Abbildung 82.A und B) als auch nach der Entschüttung (Abbildung 82.C und D) keinen erkennbaren Polymerfilm auf. Allerdings

reduziert sich der gemessene Kontaktwinkel durch die Entfernung der Z-Schutzgruppe drastisch. Desweiteren wird die Entschützung mit Hilfe von NIR-Spektren nachvollzogen. In Abbildung 83 sind die NIR-Spektren der p-Z-Lys und der pLys funktionalisierten ALOX-Membranen dargestellt.

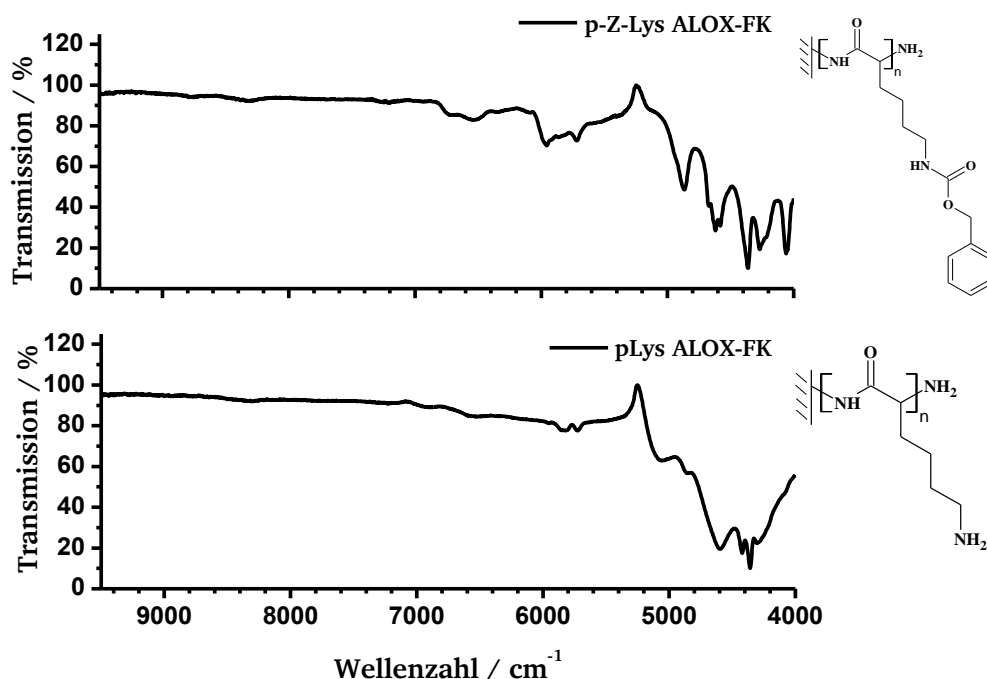


Abbildung 83: IR-Spektrum (Ulbrichtkugel) einer p-Z-Lys funktionalisierten (oberes Spektrum) und einer pLys funktionalisierten (unteres Spektrum) ALOX-Membran.

In Anwesenheit der Benzyloxycarbonylgruppe treten in dem oberen NIR-Spektrum charakteristische Schwingungsbanden auf. So kann die schwache Schwingungsbande bei 6719 cm<sup>-1</sup> dem ersten Oberton der NH-Valenzschwingung der Seitenkette zugeordnet werden. Desweiteren treten die antisymmetrische und symmetrischen NH-Valenzschwingungen der Hauptkette bei 6535 und 6346 cm<sup>-1</sup> auf. Die Schwingungsbanden bei 5957 und 5718 cm<sup>-1</sup> können den ersten Obertönen der aromatischen CH-Valenzschwingung sowie der aliphatischen CH-Valenzschwingungen zugeordnet werden. Die scharfe Schwingungsbande bei 4865 cm<sup>-1</sup> geht aus einer Kombinationsschwingung aus der NH-Valenz- und der NH-Spreizschwingung (Amid II Schwingung) hervor. Die drei überlappenden Schwingungsbanden bei 4672, 4620 und 4582 cm<sup>-1</sup> sind auf Kombinationsschwingungen aus den aromatischen CH-Valenz- und CH-Deformationsschwingungen der Benzyloxycarbonylgruppe zurückzuführen. Die durch Kombinationsschwingungen aus CH-Valenz- und Deformationsschwingungen verursachten Schwingungsbanden treten bei Wellenzahlen von 4362 und 4269 cm<sup>-1</sup> auf. Zuletzt wird die Schwingungsbande bei 4060 cm<sup>-1</sup> einer Kombination aus einer CH-Valenzschwingung und der CH-Pendelschwingung der Methylengruppe des Benzylrestes zugeordnet. Nach der Entschützung werden die entsprechenden Schwingungsbanden bei 6719, 4672, 4620, 4582 sowie 4060 cm<sup>-1</sup>, welche der Benzyloxycarbonylgruppe zugeordnet werden nicht mehr beobachtet (Abbildung 83, untere Spektrum). Stattdessen tritt eine breite Schwingungsbande bei 5071 cm<sup>-1</sup> in Erscheinung. Diese Schwingungsbande ist auf adsorbiertes Wasser zurückzuführen.

Desweiteren wird eine breite Schwingungsbande bei  $4593\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Diese wird durch eine Kombination aus NH-Valenzschwingung, welche Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden (Amid B), und der NH-Spreizschwingung (Amid II) verursacht.<sup>[268]</sup> Anhand der NIR-Spektren und den gemessenen Kontaktwinkel kann von einer erfolgreichen Entschüttung ausgegangen werden.

In Abbildung 84 ist eine elektrodialytische Messung einer pLys funktionalisierten ALOX-Membran dargestellt. Die Messung ist in zwei Abschnitte aufgeteilt. In dem ersten Abschnitt wird eine Spannung von 20 Volt angelegt. In dem zweiten Abschnitt wird die angelegte Spannung auf 40 Volt erhöht. Die Akzeptorkammer wird mit einer 150 mM Arginin-Lösung und die Donorkammer mit einer 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäurelösung gefüllt.

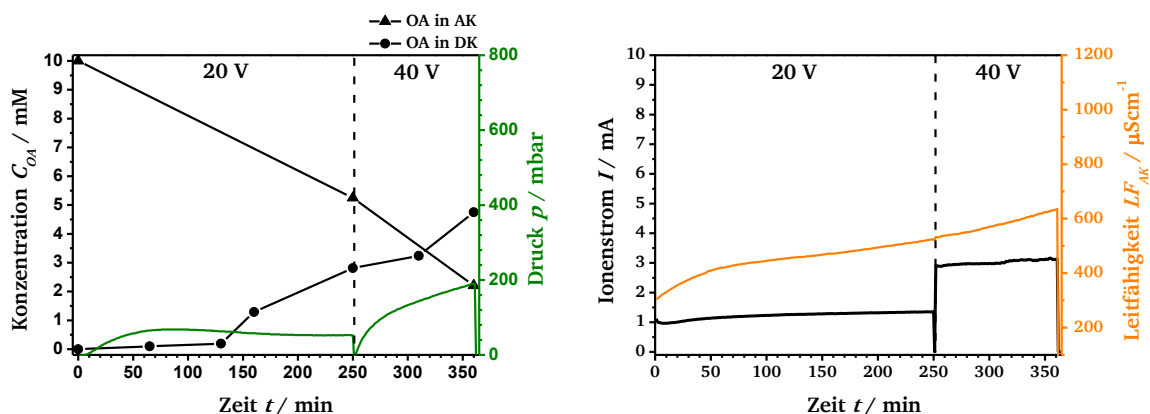


Abbildung 84: Elektrodialytische Messung einer pLys funktionalisierten ALOX-Membran. Auftragung der Oleationenkonzentration und des Druckes in der DK gegen die Messzeit (links). Auftragung des Ionenstroms sowie der Leitfähigkeit der Akzeptorkammerlösung gegen die Messzeit (rechts). Mit 150 mM Argininlösung als AK-Lösung und 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäurelösung als DK-Lösung sowie einer angelegten Spannung von 20 Volt (erste Abschnitt) und 40 Volt (zweite Abschnitt).

Der Verlauf der Oleationenkonzentration in der Akzeptorkammer zeigt innerhalb der ersten 130 Minuten keinen signifikanten Anstieg, obwohl bereits zuvor ein Rückflusspunkt beobachtet wird. Dieser ist allerdings sehr schwach und setzt weniger spontan als vielmehr allmählich ein. Der Rückflusspunkt liegt bei etwa 49 mbar. Der Druck in der Donorkammer erreicht in dem ersten Abschnitt der Messung in der 77. Minute ein Maximum bei 68 mbar und beginnt ab der 100. Minute auf einen Wert von 53 mbar abzusinken. Das leichte Absinken des Druckes ist offensichtlich auf den einsetzenden Oleationentransport zurückzuführen. Der anfängliche Anstieg der Leitfähigkeit in der Akzeptorkammer ist auf herausgelöste Ionen der bipolaren Membran zurückzuführen. Der Ionenstrom bleibt innerhalb des gemessenen Messbereichs annähernd konstant. Desweiteren setzt ein EOF erst nach der 9. Minute ein, obwohl die pLys funktionalisierte ALOX-Membran von Anfang an vollständig benetzt ist. Der zu Beginn der Messung hohe Ionenstrom belegt dies. Der beobachtete EOF geht auf eine zunehmende Adsorption der Oleationen an die Oberfläche der pLys funktionalisierten ALOX-Membran zurück. Die Oleatanionen binden dabei über die negativ geladene Carboxylatgruppe an protonierte Amine. Protonierbare Amine bilden mit Carbonsäuren durch ionische Wechselwirkung und Wasserstoffbrückenbindungen starke Säure-Base-Addukte.<sup>[272,273]</sup> Hierbei ist davon auszugehen, dass der Anteil an protonierten Aminogruppen in diesem pH-Bereich sehr gering ist. Durch den hydrophoben Rest des



Oleations nimmt der pLys-Film zusätzlich einen hydrophoben Charakter an. Daher können weitere Oleatanionen durch eine hydrophobe Wechselwirkung an den entstehenden pLys-OA-Film binden. Dies führt zu einem insgesamt negativen Zetapotential und verursacht somit einen EOF in Richtung Donorkammer. Es ist davon auszugehen, dass ein hydrophober Charakter bzw. eine eventuelle Phasenseparation des pLys-OA-Polymerfilms den entstandenen Amin-Oleat-Komplex zusätzlich stabilisiert. Der verzögert einsetzende EOF weist darauf hin, dass zunächst ein gewisser Teil der Oberfläche des Poreninneren durch Oleationen belegt werden muss, damit ein EOF beobachtet wird. In Abbildung 85 ist der vermutete Prozess der Komplexbildung zwischen dem pLys-Film und den Oleationen schematisch dargestellt.

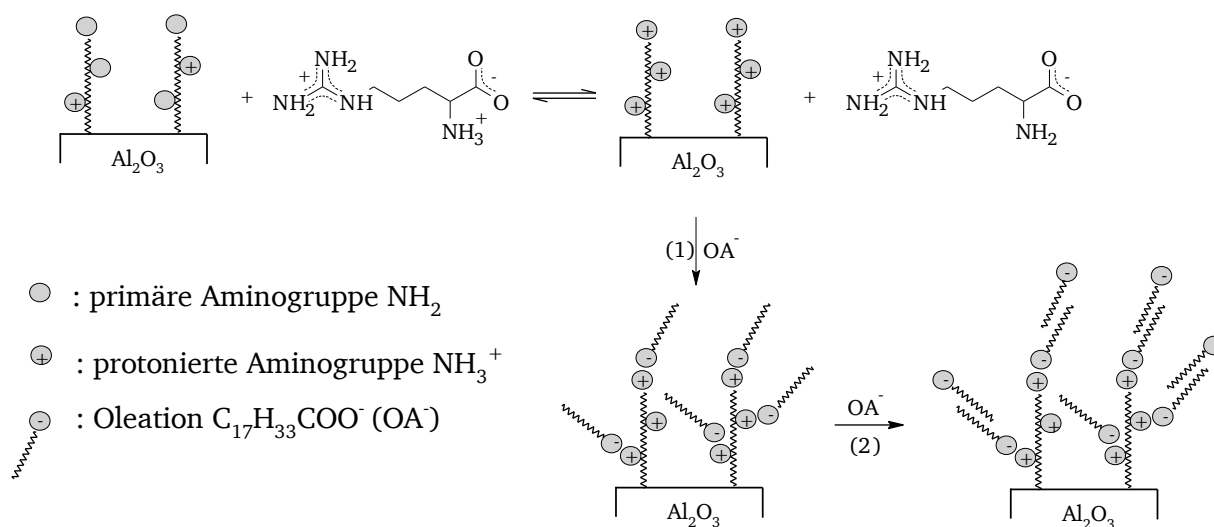


Abbildung 85: Schematische Darstellung des vermuteten Prozess der Umkehrung des Zeta-Potentials einer pLys funktionalisierten ALOX-Membran durch eine Adsorption überschüssiger Oleationen.

Die Aminogruppen des pLys-Films stehen mit den protonierten Aminogruppen des Arginins in einem Gleichgewicht. Die protonierten Aminogruppen binden Oleationen und bewirken eine Dehydratation des Polymerfilms. Durch die Phasenseparation kommt es zu einer zusätzlichen Stabilisierung des so entstandenen Säure-Base-Addukts. Durch die entstandene Hydrophobizität können nun Oleationen durch hydrophobe Wechselwirkungen an den Polymerfilm adsorbieren. Die Adsorption überschüssiger Oleatanionen hat eine Umpolung des Zetapotentials zur Folge. Eine Umpolung des Oberflächenpotentials und eine damit verbundene Umkehrung des EOFs durch ionische Tenside ist durchaus bekannt.<sup>[274]</sup> In dem zweiten Abschnitt der Messung steigt der Druck in der Donorkammer nach dem zu Beginn des zweiten Abschnitts erfolgte Druckausgleich auf 91 mbar an. Der Rückflussspunkt liegt bei 88 mbar. Der asymptotische Verlauf der Druckkurve weist allerdings auf einen druckgetriebenen Volumenstrom in Richtung Akzeptorkammer hin. Der Anstieg der Oleationenkonzentration verläuft während der gesamten Messung nicht linear, weshalb hier keine Teilchenstromdichten bestimmt werden. Diese Beobachtung ist auf einen allmählich fortlaufenden Adsorptionsprozess (siehe Abbildung 85) zurückzuführen. Dabei nimmt die absolute Oleatkonzentration während der Messung deutlich ab. Der im weiteren Verlauf beobachtete Anstieg der Leitfähigkeit ist hauptsächlich auf die Erhöhung der Oleationenkonzentration in der Akzeptorkammer zurückzuführen. Der Ionenstrom steigt dementsprechend leicht an.

Die folgende elektrodialytische Messung erfolgt in Anwesenheit von Albumin in der Donorkammerlösung.

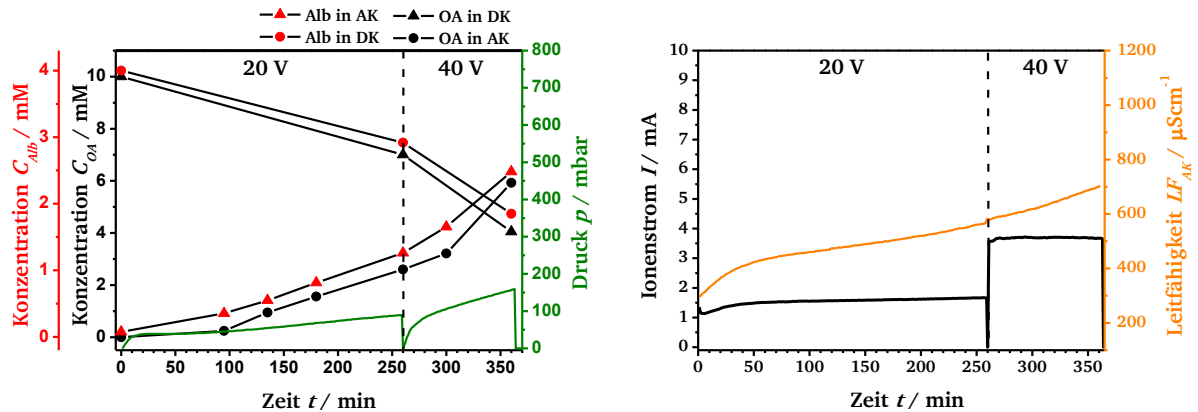


Abbildung 86: Elektrodialytische Messung einer pLys funktionalisierten ALOX-Membran. Auftragung der Oleationenkonzentration und des Druckes in der DK gegen die Messzeit (links). Auftragung des Ionenstroms sowie der Leitfähigkeit der Akzeptorkammerlösung gegen die Messzeit (rechts). Mit 150 mM Argininlösung als AK-Lösung und 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäure-/ 4 gL<sup>-1</sup> Albuminlösung als DK-Lösung sowie einer angelegten Spannung von 20 Volt (erste Abschnitt) und 40 Volt (zweite Abschnitt).

In den ersten 95 Minuten der Messung wird trotz einsetzenden, druckgetriebenen Volumenstrom in Richtung Akzeptorkammer nur ein sehr geringer Oleationentransport in die Akzeptorkammer beobachtet. Der geringe Oleationentransport ist auf einen fortlaufenden bzw. einen erneut eintretenden Adsorptionsprozess zurückzuführen. Offensichtlich wird durch die nachträgliche Behandlung der pLys funktionalisierten ALOX-Membran aus der Vormessung mit einer 150 mM Argininlösung die adsorbierten Oleationen teilweise wieder abgelöst. Im weiteren Verlauf des ersten Abschnitts der elektrodialytischen Messung steigt der EOF nach Erreichen des Rückflusspunktes bei 29 mbar leicht an. In dem Zeitintervall zwischen der 95. und der 260. Minute beträgt die Teilchenstromdichte der Oleationen  $54 \mu mol \cdot m^{-2} s^{-1}$  und ist damit im Vergleich zur unmodifizierten ALOX-Membran um 7 % verringert (vgl. Abbildung 62, Kap. 4.3.1). Der anfängliche starke Anstieg der Leitfähigkeit ist sowohl auf die sich herauslösenden Ionen von der bipolaren Membran sowie von den zusätzlichen Chloridionen aus der Albumin-Stammlösung zurückzuführen. Der im weiteren Verlauf beobachtete Anstieg der Leitfähigkeit wird unter anderem auch durch die steigende Oleationenkonzentration in der Akzeptorkammer verursacht. Der gemessene Ionenstrom bleibt während dieses Zeitintervalls im aufgezeichneten Messbereich annähernd konstant. Der Anstieg der Oleationenkonzentration innerhalb des zweiten Abschnittes der Messung ist deutlich erhöht. Allerdings verläuft der Anstieg der Oleationenkonzentration nicht linear, weshalb keine Teilchenstromdichte bestimmt wird. Im zweiten Abschnitt der Messung wird nur eine vergleichbar geringe Erhöhung des EOFs beobachtet. Aufgrund des asymptotischen Verlaufs der Druckkurve ist von einem druckgetriebenen Volumenstrom in die Akzeptorkammer auszugehen. Der Rückflusspunkt liegt bei 55 mbar. Eine Selektivität bezüglich Oleationen und Albumin kann nicht festgestellt werden, da der vermutete Adsorptionsprozess die absolute Konzentration der Oleationen erniedrigt. Ein annähernd kongruenter Verlauf der Konzentrationskurven deutet allerdings auf keinerlei Selektivität hin.

Die pLys funktionalisierte ALOX-Membran wird mittels NIR-Spektroskopie auf etwaige Auflösungserscheinungen untersucht. Eine Auswertung mittels der bildgebende Analyse per REM wird aufgrund des ursprünglich nicht erkennbaren Polymerfilms hier nicht aufgeführt. Die pLys funktionalisierte ALOX-Membran wird im Anschluss an die elektrodialytischen Messungen lediglich mit entsalztem Wasser gespült.

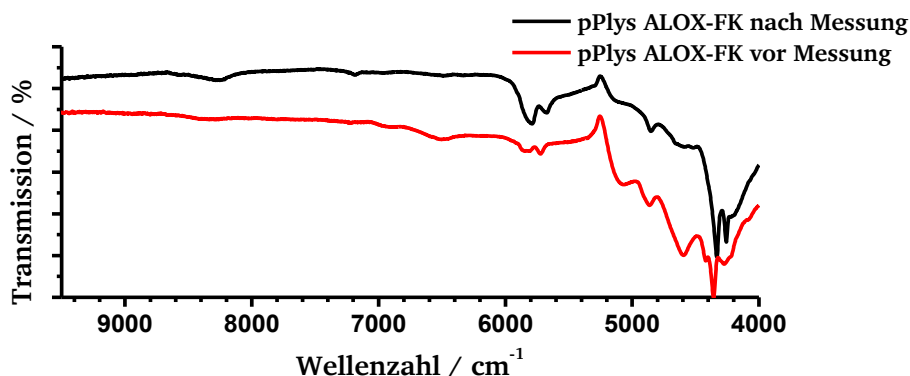


Abbildung 87: NIR-Spektrum (Ulbrichtkugel) einer pLys funktionalisierten ALOX-Membran vor (rotes Spektrum) und nach (schwarzes Spektrum) den elektrodialytischen Messungen (C).

Nach den Messungen wird eine deutliche Intensivierung der Schwingungsbanden bei den Wellenzahlen 5788 und 5674 cm<sup>-1</sup> sowie 4257 cm<sup>-1</sup> beobachtet. Diese Schwingungsbanden sind auf die ersten Obertöne der asymmetrischen und symmetrischen CH-Valenzschwingungen sowie auf eine Kombinationsschwingung zwischen den CH-Valenz- und Deformationsschwingungen zurückzuführen. Diese Schwingungsbanden sind hauptsächlich auf die adsorbierten Oleationen zurückzuführen. Desweiteren wird eine deutliche Verringerung der Intensität der Schwingungsbande bei 4852 cm<sup>-1</sup> festgestellt. Da diese Schwingungsbande einer Kombinationsschwingung aus einer NH-Valenzschwingung, welche Wasserstoffbrückenbindung ausbildet, und der NH-Spreizschwingung der Polypeptidhauptkette zugeordnet wird, ist davon auszugehen, dass diese Kombinationsschwingung durch komplexierte Oleationen vermindert wird. Die Verringerung der Intensität der Schwingungsbande bei 5071 cm<sup>-1</sup>, welche adsorbiertem Wasser zugeordnet werden kann, ist ein Indiz für die Erhöhung der Hydrophobizität. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass die ionisch sowie die durch hydrophobe Wechselwirkung gebundenen Oleationen nur bedingt durch die nachträgliche Behandlung mit entsalztem Wasser abgelöst werden. Im Falle einer Behandlung mit 150 mM Argininlösung ist von einer verbesserten Ablösung auszugehen.

#### 4.3.7 Polylysin-Guanidinyll funktionalisierte ALOX-Membranen

Eine Derivatisierung der primären Aminogruppen des pLys-Films in entsprechende Guanidinyllfunktionalitäten hätte eine deutliche Erhöhung des pKs-Wertes zur Folge. Diese Derivatisierung sollte ein wesentlich höhere positive Ladungsdichte auf der Oberfläche der funktionalisierten ALOX-Membranen ermöglichen. Die Umsetzung mit Pyrazol-1-carboxamidinmonohydrochlorid erfolgt dabei analog zu der Umsetzung einer pLys-PAOX-Membran (siehe Kap. 4.2.9). In Abbildung 88 sind die REM-Aufnahmen der externen und internen Porenoberfläche, der Kontaktwinkel gegenüber Wasser sowie das NIR-Spektrum einer pLys-Guanidinyll funktionalisierten ALOX-Membran dargestellt.

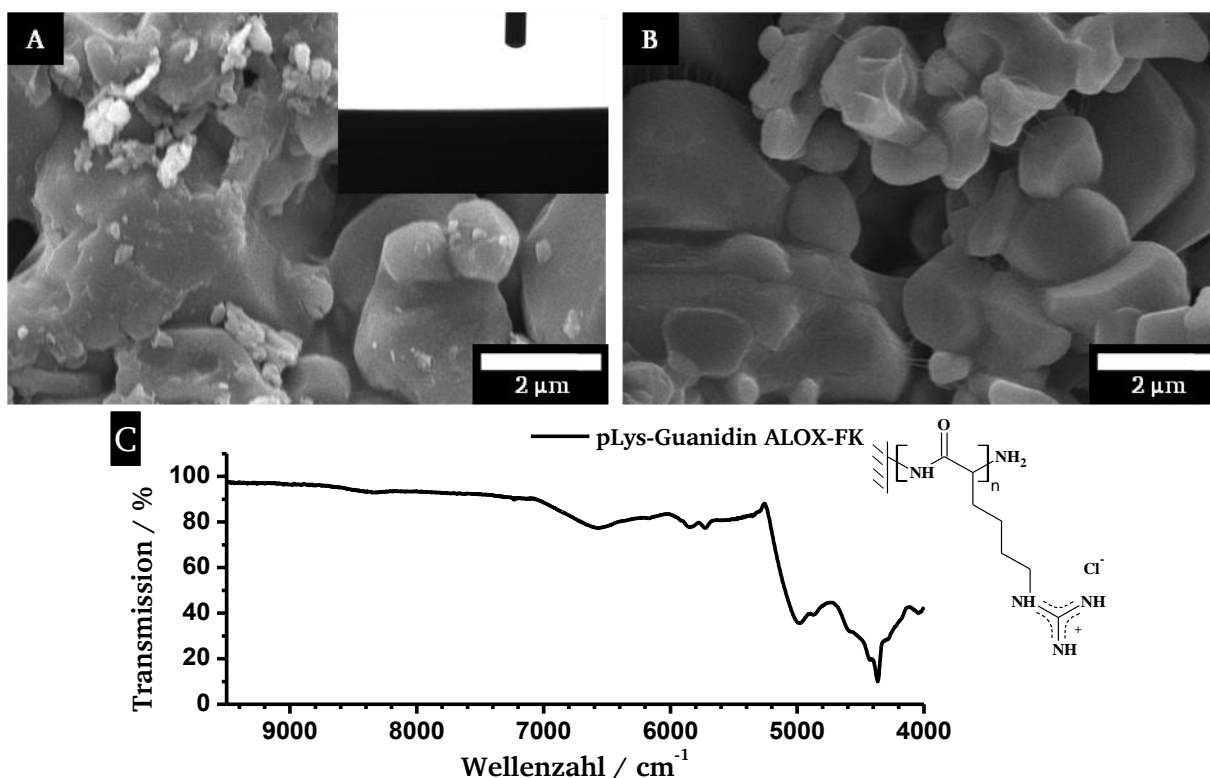


Abbildung 88: REM-Aufnahme und Kontaktwinkel gegenüber Wasser der externen Porenoberfläche einer pLys-Guanidinyll funktionalisierten ALOX-Membran (A) und REM-Aufnahme der internen Porenoberfläche (B). NIR-Spektrum (Ulbrichtkugel) einer pLys-Methylfunktionalisierten ALOX-Membran (C).

Die REM-Aufnahmen zeigen sowohl auf der externen (Abbildung 88.A) als auch auf der internen Porenoberfläche (Abbildung 88.B) einen kaum erkennbaren Polymerfilm. Desweiteren sind aufgrund der starken Hydrophilizität im Vergleich zur pLys funktionalisierten ALOX-Membran keine Messungen von Kontaktwinkel gegenüber Wassern möglich. Das NIR-Spektrum weist eine deutliche Schwingungsbande bei 4980 cm<sup>-1</sup> auf, welche auf eine Kombination aus NH-Valenzschwingungen und C-N-Valenzschwingungen zurückzuführen ist. Desweiteren wird eine schwache Schwingungsbande bei 4045 cm<sup>-1</sup> beobachtet. Diese ist auf eine Kombination der aromatischen CH-Valenz- und Deformationsschwingungen der Guanidinyllgruppe zurückzuführen.<sup>[275]</sup> Im Gegensatz zu dem NIR-Spektrum einer pLys funktionalisierten ALOX-Membran ist die Intensität der Schwingungsbande 4593 cm<sup>-1</sup> deutlich verringert (vgl. Abbildung 83, Kap. 4.3.6). Aufgrund der charakteristischen Schwingungsbanden kann von einer erfolgreichen Umsetzung ausgegangen werden. Zur weiteren Untersuchung werden elektrodialytische Messungen durchgeführt. Abbildung 89 zeigt die elektrodialytische Messung einer pLys-Guanidinyll funktionalisierten ALOX-Membran. In dem ersten Abschnitt der Messung wird eine Spannung von 20 Volt angelegt. In dem zweiten Abschnitt wird die angelegte Spannung auf 40 Volt erhöht. Die Akzeptorkammer wird mit einer 150 mM Argininlösung und die Donorkammer mit einer 150 mM Arginin./ 10 mM Ölsäurelösung gefüllt.

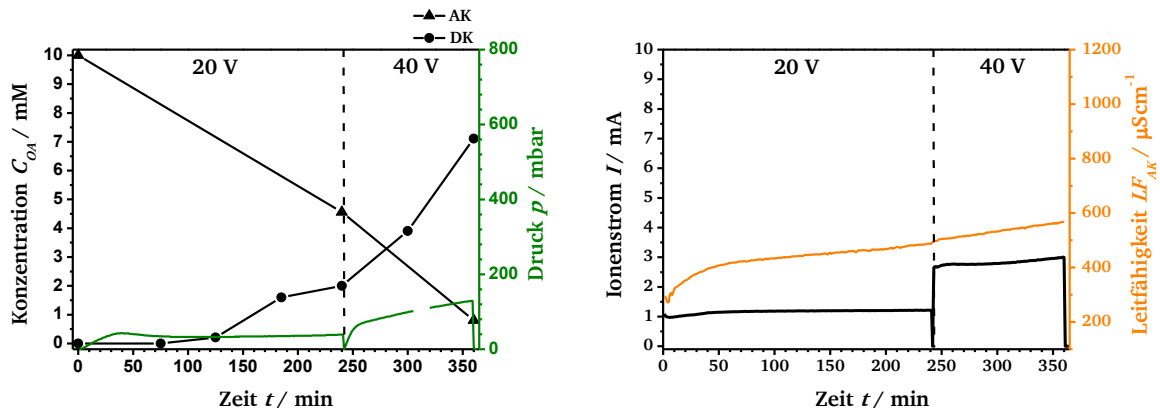


Abbildung 89: Elektrodialytische Messung einer pLys-Guanidinyll funktionalisierten ALOX-Membran. Auftragung der Oleationenkonzentration und des Druckes in der DK gegen die Messzeit (links). Auftragung des Ionenstroms sowie der Leitfähigkeit der Akzeptorkammerlösung gegen die Messzeit (rechts). Mit 150 mM Argininlösung als AK-Lösung und 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäurelösung als DK-Lösung sowie einer angelegten Spannung von 20 Volt (erste Abschnitt) und 40 Volt (zweite Abschnitt).

Die Messparameter des ersten Abschnitts der Messung unterscheiden sich nur marginal von denen der Messung einer pLys funktionalisierten ALOX-Membran (vgl. Abbildung 84, Kap. 4.3.6). Lediglich der EOF scheint etwas verringert zu sein. Die gemessenen Parameter der Oleationenkonzentration, der Leitfähigkeit in der Akzeptorkammer und des Ionenstroms sind annähernd identisch. In dem zweiten Abschnitt der Messung wird ein stärkerer Anstieg der Oleationenkonzentration in der Akzeptorkammer beobachtet. Diese ist auf den spontan einsetzenden, druckgetriebenen Volumenstrom in die Akzeptorkammer zurückzuführen. Die Teilchenstromdichte im zweiten Abschnitt der Messung beträgt  $165 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ . Der Rückflusspunkt liegt bei 59 mbar. Dadurch werden vermehrt Oleationen in die Membran transportiert, sodass eine stärkere Abnahme der Oleationenkonzentration in der Donorkammer beobachtet wird. Die Abnahme der absoluten Oleationenkonzentration ist im Vergleich zu der pLys funktionalisierten ALOX-Membran etwas verringert (vgl. Abbildung 84, Kap. 4.3.6). Diese Feststellung ist vermutlich auf den spontan einsetzenden, druckgetriebenen Volumenstrom im zweiten Abschnitt der Messung zurückzuführen.

Eine analoge Messung in Anwesenheit von Albumin in der Donorkammer ist in Abbildung 90 gezeigt.



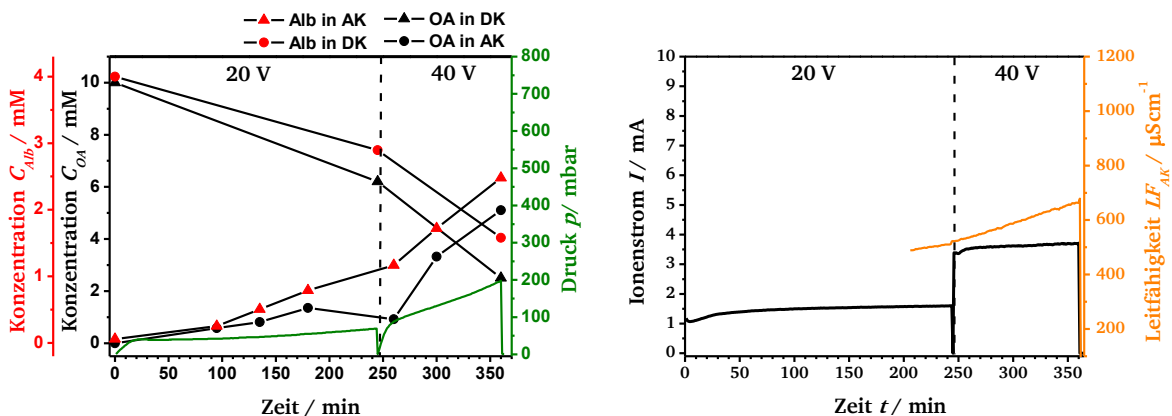


Abbildung 90: Elektrodialytische Messung einer pLys-Guanidinyll funktionalisierten ALOX-Membran. Auftragung der Oleationenkonzentration und des Druckes in der DK gegen die Messzeit (links). Auftragung des Ionenstroms sowie der Leitfähigkeit der Akzeptorkammerlösung gegen die Messzeit (rechts). Mit 150 mM Argininlösung als AK-Lösung und 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäure-/ 4 gL<sup>-1</sup> Albuminlösung als DK-Lösung sowie einer angelegten Spannung von 20 Volt (erste Abschnitt) und 40 Volt (zweite Abschnitt).

Auch hier zeigt sich eine Ähnlichkeit im Vergleich zu der pLys funktionalisierten ALOX-Membran (vgl. Abbildung 86, Kap. 4.3.6). Bei dieser Messung ist anzumerken, dass die Proben bei Minute 265 der Messung erst etwa fünf Minuten nach Beginn des zweiten Abschnittes entnommen wurden. Für gewöhnlich erfolgte diese Probenentnahme am Ende des ersten Abschnittes. Der Wert der Oleationenkonzentration an diesem Messpunkt ist vermeintlich etwas zu gering. Ein genaue Ursache für diese Beobachtung bleibt unklar. Desweiteren kam es zu Beginn der elektrodialytischen Messung zu einer Störung der Leitfähigkeitsmessung in der Akzeptorkammer, weshalb auf eine Auswertung des Oleationentransports verzichtet wird. In dem ersten Abschnitt der elektrodialytischen Messung liegt der Rückflussspunkt bei 36 mbar. In dem zweiten Abschnitt der Messung ist ein spontan einsetzende, druckgetriebener Volumenstrom in die Akzeptorkammer deutlich erkennbar. Der Rückflussspunkt liegt hierbei bei 74 mbar. Die nicht kongruenten Verläufe der Kurven der Oleationen- und Albuminkonzentration sind auf eine allmähliche Adsorption von Oleationen zurückzuführen. Die Abnahme der absoluten Oleationenkonzentration ist im Vergleich zur entsprechenden Messung einer pLys funktionalisierten ALOX-Membran insgesamt stärker. Dies weist auf eine stärkere Adsorption von Oleationen an die Porenoberfläche der pLys-Guanidin funktionalisierten ALOX-Membran hin. Eine NIR-spektroskopische Untersuchung der pLys-Guanidinyll funktionalisierten ALOX-Membran nach den elektrodialytischen Messungen ist in Abbildung 91 dargestellt. Die ALOX-Membran wird im Anschluss der elektrodialytischen Messungen lediglich mit entsalztem Wasser gespült.

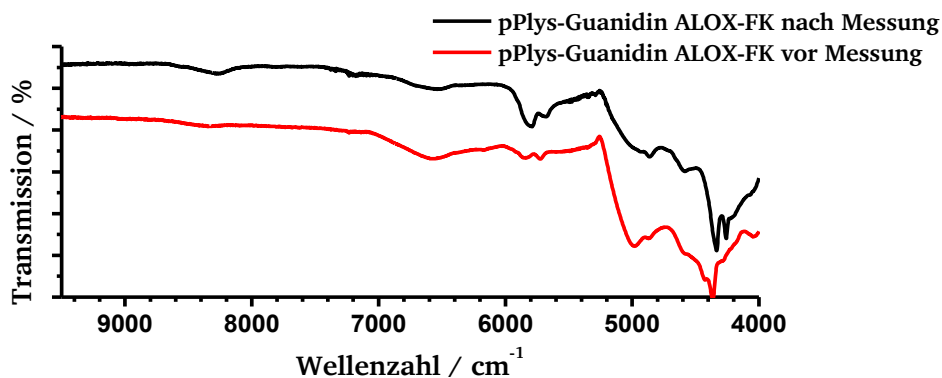


Abbildung 91: NIR-Spektrum (Ulbrichtkugel) einer pLys-Guanidinyll funktionalisierten ALOX-Membran vor (rotes Spektrum) und nach (schwarzes Spektrum) den elektrodialytischen Messungen (C).

Die deutliche Intensivierung der Schwingungsbanden bei 5789, 4334 und 4259  $\text{cm}^{-1}$  weisen auf eine starke Adsorption von Oleationen hin (siehe Kap. 4.3.6). Der Vergleich der elektrodialytischen Messungen der pLys und der pLys-Guanidin funktionalisierten ALOX-Membranen zeigt deutlich, dass die elektrodialytischen Eigenschaften dieser funktionalisierten ALOX-Membranen durch die Adsorption des oberflächenaktiven Tensids Oleat dominiert wird. Demnach kommt es nach Ausbildung der stabilen Säure-Base-Addukte zu einer Hydrophobisierung. Diese bewirkt eine Dehydratation sowie eine Adsorption überschüssiger, negativ geladener Oleationen und erzeugen somit ein negatives Zetapotential. Aufgrund der gegebenen Porosität und einer relativ großen Porengröße erfolgt nach dem Einsetzen eines EOFs ein druckgetriebener Volumenstrom in Richtung Akzeptorkammer (Rückflußpunkt). Dadurch erfolgt der Oleationentransport hauptsächlich durch Konvektion und nicht durch Migration (siehe Abbildung 36, Kap. 4.2.3).

Eine Quaternisierung der Aminogruppen des pLys-Films könnte die Bildung der wasserstoffbrückenstabilisierte Säure-Base-Addukte verhindern und somit rein ionische Wechselwirkungen begünstigen.

#### 4.3.8 Polylysine-Methyl funktionalisierte ALOX-Membranen

Um die Ausbildung entsprechender Säure-Base-Addukte auszuschließen, werden die pLys funktionalisierten ALOX-Membranen mit verschiedenen Alkylierungsreagenzien umgesetzt. Eine etwaige Quaternisierung der Aminogruppe der Seitenkette verhindert die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen und könnte eine ionische Wechselwirkung mit den Oleationen begünstigen. Dazu wird in dem folgenden Kapitel zunächst eine Umsetzung mit Methyljodid untersucht. Die Derivatisierung erfolgt dabei in Ethanol in Anwesenheit von Natriumhydrogencarbonat als zugesetzter Base. Die p-Z-Lys Funktionalisierung erfolgte dabei in einer 50 mM NCA-Lösung (anstelle einer 25 mM NCA-Lösung). Diese hier gezeigte ALOX-Membran weist nach der Umsetzung mit dem entsprechenden Alkylierungsreagenz als Einzige aus dieser Funktionalisierungsreihe offene Poren auf. Eine Umsetzung mit Benzylbromid oder 1-Ioddodecan führt bei analog vorfunktionalisierten ALOX-Membranen zu einer Verstopfung der Poren (hier nicht gezeigt). In Abbildung 92 sind die REM-Aufnahmen der externen und der internen Porenoberfläche, der Kontaktwinkel gegenüber Wasser sowie das NIR-Spektrum einer pLys-Methyl funktionalisierten ALOX-Membran dargestellt.

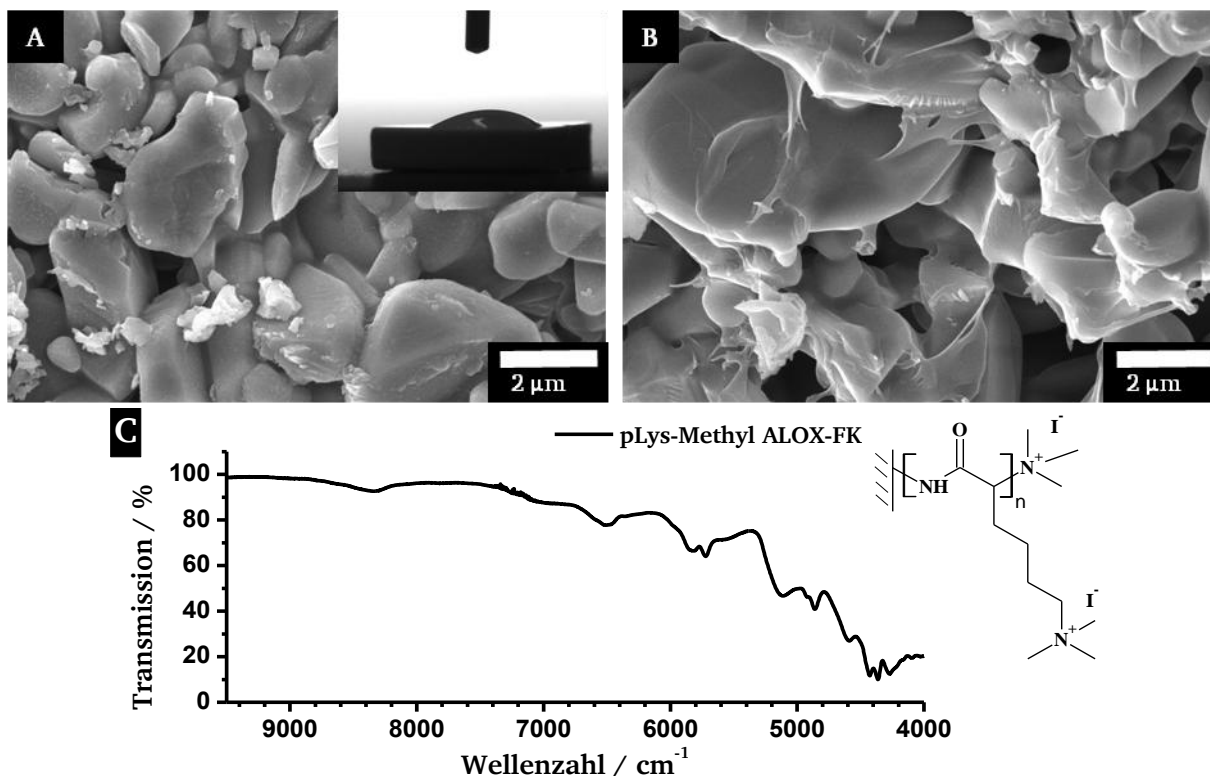


Abbildung 92: REM-Aufnahme und Kontaktwinkel gegenüber Wasser der externen Porenoberfläche einer pLys-Methyl funktionalisierten ALOX-Membran (A) und REM-Aufnahme der internen Porenoberfläche (B). NIR-Spektrum (Ulbrichtkugel) einer pLys-Methyl funktionalisierten ALOX-Membran (C).

Die REM-Aufnahmen zeigen auf der externen Porenoberfläche einen kaum erkennbaren, homogenen Polymerfilm (Abbildung 92.A). Auf der internen Porenoberfläche wird hingegen eine deutliche Beschichtung beobachtet. Diese Strukturen sind leicht heterogen und entstehen vermutlich durch die Umsetzung mit Methyljodid und Ethanol. Der Kontaktwinkel gegenüber Wasser ist im Vergleich zur pLys funktionalisierten ALOX-Membran etwas erhöht (vgl. Abbildung 82.C, Kap. 4.3.6.). Das NIR-Spektrum weist im Vergleich zu dem NIR-Spektrum der pLys funktionalisierten ALOX-Membran kaum Unterschiede auf. So ist die Schwingungsbande bei 4362 cm<sup>-1</sup>, welche aus einer Kombination aus einer CH-Valenz- und einer Deformationsschwingung hervorgeht, in der Intensität verringert. Desweiteren taucht eine schwache Schulter bei einer Wellenzahl von etwa 4918 cm<sup>-1</sup> auf. Diese ist auf eine zusätzliche Kombination aus einer NH- und einer C=O Valenzschwingung zurückzuführen. Ein Indiz für weitere sehr breite und sehr schwache Schwingungsbanden könnte der flach verlaufende Wellenzahlenbereich zwischen 4200 und 4000 cm<sup>-1</sup> sein. Ein eindeutiger Nachweis für die erfolgreiche Umsetzung ist mit den verwendeten Analysemethoden nur bedingt gegeben. Allerdings zeigt die pLys-Methyl funktionalisierte ALOX-Membran ein grundlegend anderes Verhalten während der elektrodialytischen Messungen. Abbildung 93 zeigt die elektrodialytische Messung einer pLys-Methyl funktionalisierten ALOX-Membran. In dem ersten Abschnitt wird eine Spannung von 20 Volt angelegt. In dem zweiten Abschnitt wird die angelegte Spannung auf 40 Volt erhöht. Die Akzeptorkammer wird mit einer 150 mM Arginin-Lösung und die Donorkammer mit einer 150 mM Arginin./ 10 mM Ölsäure-/ 4 gL<sup>-1</sup> Albuminlösung gefüllt.

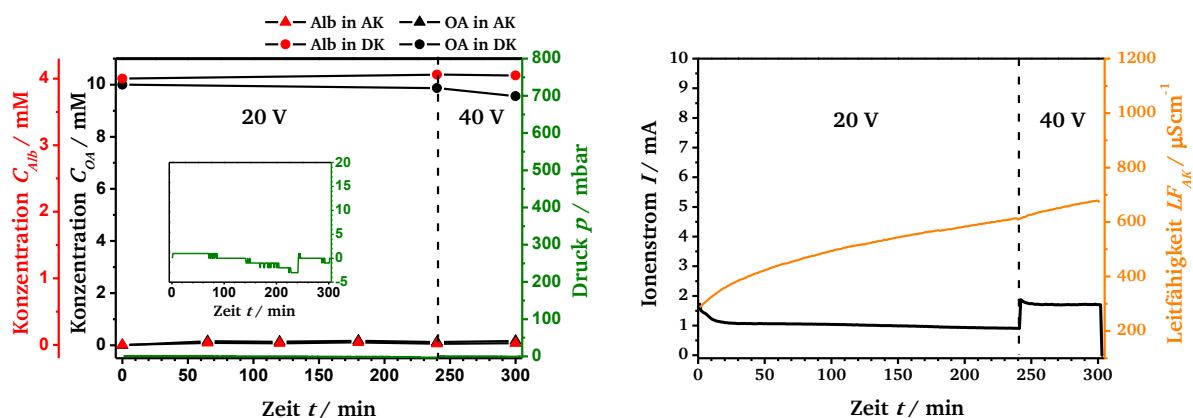


Abbildung 93: Elektrodialytische Messung einer pLys-Methyl funktionalisierten ALOX-Membran. Auftragung der Oleationenkonzentration und des Druckes in der DK gegen die Messzeit (links). Auftragung des Ionenstroms sowie der Leitfähigkeit der Akzeptorkammerlösung gegen die Messzeit (rechts). Mit 150 mM Argininlösung als AK-Lösung und 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäure-/ 4 gL<sup>-1</sup> Albuminlösung als DK-Lösung sowie einer angelegten Spannung von 20 Volt (erste Abschnitt) und 40 Volt (zweite Abschnitt).

Im Gegensatz zu den vorherigen elektrodialytischen Messungen aus dieser Arbeit zeigt diese elektrodialytische Messung keinen EOF trotz eines hohen Ionenstroms. Der Druck in der Donorkammer nimmt darüberhinaus in der zweiten Hälfte des ersten Abschnittes sogar minimal ab. In dem Zeitintervall zwischen der 140. und 240. Minute sinkt der Druck in der Donorkammer auf -3 mbar. Desweiteren findet während der gesamten Messung kein Oleationentransport in die Akzeptorkammer statt. Im ersten Abschnitt der Messung bleibt die Oleationenkonzentration in der Donorkammer annähernd konstant. Im zweiten Abschnitt der Messung bei einer angelegten Spannung von 40 Volt nimmt diese leicht ab. Der Ionenstrom sinkt zu Beginn der ersten 20 Minuten des ersten Abschnittes leicht ab. Im weiteren Verlauf des ersten Abschnittes weist der Ionenstrom einen leicht abnehmenden linearen Verlauf auf. Zu Beginn des zweiten Abschnittes wird ebenfalls eine asymptotische Abnahme des Ionenstroms beobachtet. Dieser nähert sich einem Plateau an. Das Ionenstromniveau gegen Ende des ersten Abschnittes (240. Minute) beträgt hierbei 0,91 mA. Das Ionenstromniveau des zweiten Abschnittes der elektrodialytischen Messung liegt bei 1,71 mA. Demnach wird bei Verdopplung der angelegten Spannung ein nicht ohmsches Verhalten beobachtet. Dies ist sehr wahrscheinlich auf eine Konzentrationspolarisation bezüglich der Hydroxidionen zurückzuführen (siehe Kap. 3.6). Demnach kommt es aufgrund einer etwaigen Anionenselektivität zu einer Verarmung an Hydroxidionen vor der pLys-Methyl funktionalisierten ALOX-Membran (donorkammerseitig). Dies hat zwei Effekte zur Folge. Zum einen erfolgt eine elektrische Polarisation und zum anderen sinkt der pH-Wert in dieser Verarmungszone vor der ALOX-Membran. Beide vermutete Prozesse hängen voneinander ab und führen zur einer lokalen Erhöhung der Oleationenkonzentration. Ein erhöhter Anteil an Oleationen bzw. Argininmoleat-Addukten in der Arginin-Ölsäure-Lösung erhöht die Viskosität der Lösung und führt bei der Überschreitung einer bestimmten Konzentration zur Bildung eines Gels. HIRAI *et al.* demonstrierten in ihren Experimenten eine deutliche Zunahme der Viskosität einer Argininmoleatlösung um den pH-Wert von 9,5.<sup>[223]</sup> Die Autoren führen diese Beobachtung auf "verlängerte" Mizellen bzw. lamellare Phasen zurück. In Experimenten, welche in dieser Arbeit durchgeführt werden, wird ein Gel lediglich bei höher konzentrierten Oleatlösungen visuell festgestellt (siehe Abbildung 96 und Abbildung 76, Kap. 4.3.4).

Aufgrund der steigenden Leitfähigkeit in der Akzeptorkammer ist von einem Transport der Elektrolytsalze aus der Albumin-Stocklösung in die Akzeptorkammer sowie ein Transport von Iodidionen aus der pLys-Methyl funktionalisierten ALOX-Membran auszugehen. Der Ionenstrom wird demnach von den kleinen, hydrophilen Anionen sowie von Hydroxidionen getragen. Eine zusätzliche Größenselektivität oder eine Selektivität durch einen Exclusion-Enrichment-Effekt aufgrund des entstehenden Gels könnte die fehlende Permeabilität bezüglich der Oleationen bzw. der Oleatmizellen und des Albumins erklären (siehe Kap. 3.5 und 3.6). Eine Verringerung der elektrophoretischen Mobilität hätte lediglich eine Verringerung der Teilchenstromdichten der Oleationen bzw. des Albumins zur Folge, sollte aber eine Migration in die Akzeptorkammer grundsätzlich ermöglichen.

Für weitere Schlussfolgerungen gilt es, einen vollständigen Anionenaustausch der pLys-MeI funktionalisierten ALOX-Membran mit Oleationen zu untersuchen. Diesbezüglich wird die ALOX-Membran im Anschluss an die elektrodialytischen Messungen erneut vermessen. Dabei ist zu erwähnen, dass die Membran hierzu in der Messzelle eingebaut blieb und daher keine Behandlung mit 150 mM Argininlösung oder entsalztem Wasser erfahren hat. Die elektrodialytische Messung in Abbildung 94 erfolgt bei einer angelegten Spannung von 40 Volt über die gesamte Messdauer. Aufgrund des ausbleibenden EOF können während der Messung zusätzlich Proben aus der Donorkammer entnommen werden, ohne dass durch spontane Druckänderungen negative Effekte zu erwarten sind.

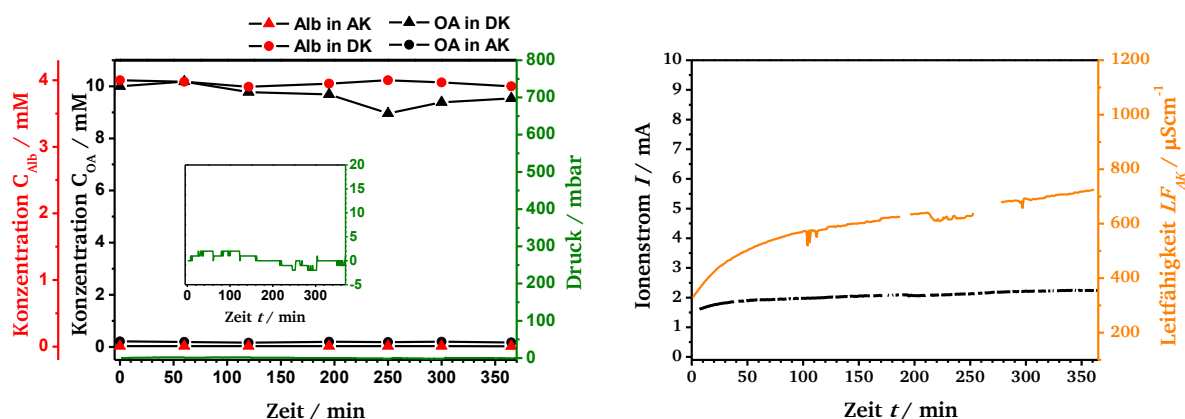


Abbildung 94: Elektrodialytische Messung einer pLys-Methyl funktionalisierten ALOX-Membran. Auftragung der Oleationenkonzentration und des Druckes in der DK gegen die Messzeit (links). Auftragung des Ionenstroms sowie der Leitfähigkeit der Akzeptorkammerlösung gegen die Messzeit (rechts). Mit 150 mM Argininlösung als AK-Lösung und 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäure-/ 4 gL<sup>-1</sup> Albuminlösung als DK-Lösung sowie einer angelegten Spannung von 40 Volt.

Die Anschlussmessung zeigt ebenfalls keinerlei Oleationen- bzw. Albumintransport in die Akzeptorkammer. Die streuenden Werte der Konzentrationen der Oleationen und des Albumins in der Donorkammer sind auf eine teilweise Ablösung des sich bildenden Argininiumoleatgels bzw. auf eine Aufkonzentration von Arginiumoleat zurückzuführen. Während der Probenentnahme kommt es zu einer zusätzlichen Durchmischung der Elektrodialyskammerlösungen. Der zu Beginn der Messung leicht ansteigenden Ionenstrom ist auf das vermutete Argininiumoleat-Gel aus der vorangegangenen Messung, welches sich zunächst ablöst, zurückzuführen. Die Werte der Leitfähigkeit und des Ionenstroms weisen keine besonderen Verläufe auf. Aufgrund der langen Messzeit sowie der geringen Abnahme der Oleationenkonzentration in der Donorkammer wird hierbei nicht von einer stetig



voranschreitenden Adsorption von Oleationen ausgegangen. Offensichtlich verhindert die Bildung eines viskosen Arginiumoleat-Gels während der elektrodialytischen Messung das Eindringen der Oleationen und des Albumins in die Poren. Ein auf Diffusion basierender Anionenaustausch durch einfaches Einlegen in eine Arginin-/Ölsäurelösung wurde hier nicht untersucht.

Um die Bildung des Arginiumoleat-Gels qualitativ zu untersuchen, wird eine Messung mit einer höher konzentrierten 150 mM Arginin-/ 50 mM Ölsäurelösung und dem hochmolekularen Akzeptorkammer elektrolyten PEI durchgeführt. Anstelle des niedermolekularen Arginins wird erneut das hochmolekulare Polyethylenimin (0.5 M bezogen auf die Monomereinheit, verzweigt,  $M_n=10.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) als Akzeptorkammer elektrolyt eingesetzt. Das PEI reagiert in wässrigen Lösungen ebenfalls basisch, bildet jedoch mit den Oleationen eine stark hydrophobe, polyionische Flüssigkeit, welche sich in Form eines weißen, wasserunlöslichen Gels auf der Donorkammerseite der ALOX-Membran abscheidet (vgl. Abbildung 76 und Abbildung 78, Kap. 4.3.4). Desweiteren kann durch den Einsatz von PEI ein Ladungstransport durch Arginiumionen aus der Akzeptorkammer ausgeschlossen werden. Aufgrund der etwaigen Gelabscheidung durch das sich bildende PEI/OA-Gel sind keine Messungen der Oleatkonzentration in der Akzeptorkammer möglich. In Abbildung 95 ist die elektrodialytische Messung bei einer angelegten Spannung von 40 Volt dargestellt.

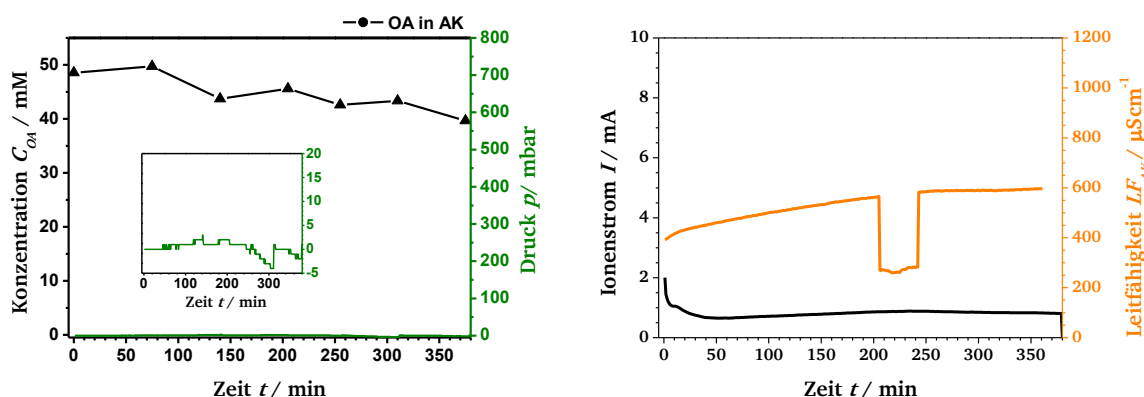


Abbildung 95: Elektrodialytische Messung einer pLys-Methyl funktionalisierten ALOX-Membran. Auftragung der Oleationenkonzentration in der DK und des Druckes in der DK gegen die Messzeit (links). Auftragung des Ionenstroms sowie der Leitfähigkeit der Akzeptorkammerlösung gegen die Messzeit (rechts). Mit 2.15 mM (0.5 M bezogen auf die Monomereinheit) PEI-Lösung als AK-Lösung und 150 mM Arginin-/ 50 mM Ölsäurelösung als DK-Lösung sowie einer angelegten Spannung von 40 Volt.

Die Werte der Oleationenkonzentration in der Donorkammer streuen relativ stark. Allerdings ist insgesamt eine deutliche Verringerung der Oleationenkonzentration feststellbar. Zudem wird kein EOF beobachtet. Der Ionenstrom sinkt in den ersten 30 Minuten deutlich ab. Diese Beobachtungen sind auf das sich bildende wasserlösliche Gel auf der Donorkammerseite der ALOX-Membran zurückzuführen (siehe Abbildung 96). Auf der Akzeptorkammerseite der Membran bildet sich kein entsprechendes wasserunlösliches Gel aus Polyethylenimin und Oleationen, weshalb davon auszugehen ist, dass keine Oleationen in Richtung Akzeptorkammer sowie keine PEI-Moleküle in Richtung Donorkammer durch die pLys-MeI funktionalisierte ALOX-Membran transportiert werden (vgl. Abbildung 76 und Abbildung 78, Kap. 4.3.4). Die Leitfähigkeit in der Akzeptorkammer ist insgesamt etwas erhöht und verläuft

asymptotisch gegen einen Wert von  $600 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Auch hier kam es während der elektrodialytischen Messung zu einer Störung der Leitfähigkeitsmessung. Der insgesamt geringere Ionenstrom ist auf das wesentlich weniger elektrophoretisch mobile Polyethylenimin (PEI) zurückzuführen. Demnach kann ein Ladungstransport durch Arginiumionen in Richtung Donorkammer ausgeschlossen werden. Zur weiteren Untersuchung wird das abgeschiedene Gel sowie der Rückstand einer eingetrockneten 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäurelösung IR-spektroskopisch untersucht.

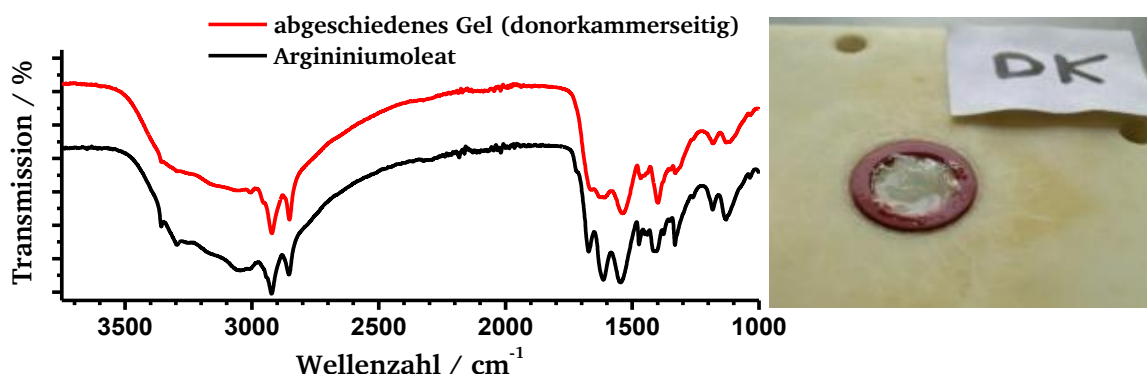


Abbildung 96: IR-Spektrum (Totalreflexion) des abgeschiedenen Gels auf der Donorkammerseite der ALOX-Membran (rotes Spektrum) nach der elektrodialytischen Messung und der eingetrockneten 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäurelösung (schwarzes Spektrum). Lichtbild der Oberfläche der ALOX-Membran nach der elektrodialytischen Messung.

Die IR-Spektren weisen eine sehr hohe Ähnlichkeit auf. Allerdings sind die CH-Valenzschwingungsbanden bei  $2921$  und  $2852 \text{ cm}^{-1}$ , welche den Methylen- bzw. Methylgruppen der Oleationen zugeordnet werden, im Falle des abgeschiedenen Gels in Relation etwas intensiver ausgeprägt. Im Falle des Arginin/Argininiumoleats tritt zusätzlich eine breite Schwingungsbande bei  $3045 \text{ cm}^{-1}$  sowie zwei scharfe Schwingungsbanden bei  $1672$  und  $1614 \text{ cm}^{-1}$  auf, welche der NH-Valenz- sowie der Deformationsschwingung der Ammoniumgruppe des Arginins ( $\text{R}_1\text{NH}_3^+$ ) und der  $\text{NH}_2$ -Deformationsschwingung der Guanidinygruppe zugeordnet werden können.<sup>[271]</sup> Diese Schwingungsbanden treten ebenfalls in dem IR-Spektrum des abgeschiedenen Gels auf, wobei diese in Relation wesentlich weniger intensiv ausgeprägt sind. Darüberhinaus treten in beiden IR-Spektren zwei Carboxylatschwingungsbanden auf. Die Schwingungsbanden bei  $1545$  bzw.  $1538$  und  $1404 \text{ cm}^{-1}$  werden der asymmetrischen und symmetrischen Carbonylschwingungsbanden der Carboxylatgruppen des Arginins sowie der Oleationen zugeordnet. Die intensiven Schwingungsbanden bei  $1545$  bzw.  $1538 \text{ cm}^{-1}$  sind zusätzlich auf die komplexierten Carboxylatgruppen des Säure-Base-Addukts (Carbonsäure-Amin-Komplex) zurückzuführen.<sup>[276]</sup> Die geringen Intensitäten der Deformationsschwingung der Ammoniumgruppe bei  $1660 \text{ cm}^{-1}$  und der  $\text{NH}_2$ -Deformationsschwingung der Guanidinygruppe bei  $1610 \text{ cm}^{-1}$  sowie die relativ hohe Intensität der C=O-Valenzschwingung der komplexierten Carboxylatgruppen bei  $1538 \text{ cm}^{-1}$  in dem IR-Spektrum des abgeschiedenen Gels weisen auf einen erhöhten Anteil an Argininiumoleat hin. Es werden im Gegensatz zu der pPA funktionalisierten ALOX-Membran aus Kapitel 4.3.4 keine Schwingungsbanden beobachtet, welche auf eine Ablösung von Polypeptidfragmenten hindeuten, wobei hierbei die Donorkammerlösung kein Albumin enthielt. Desweiteren wird kein fischartiger Geruch nach der Messung wahrgenommen, welcher auf Trimethylamin

hindeutet. Dies ist ein starkes Indiz dafür, dass keine signifikanten Eliminierungsreaktion während der elektrodialytischen Messung stattfindet.

Um etwaige Auflösungserscheinungen zu untersuchen, wird die pLys-Methyl funktionalisierte ALOX-Membran im Anschluss an die elektrodialytischen Messungen mittels Rasterelektronenmikroskopie und NIR-Spektroskopie erneut untersucht (siehe Abbildung 97). Die pLys-Methyl funktionalisierte ALOX-Membran wird nach den elektrodialytischen Messungen lediglich mit entsalztem Wasser behandelt.

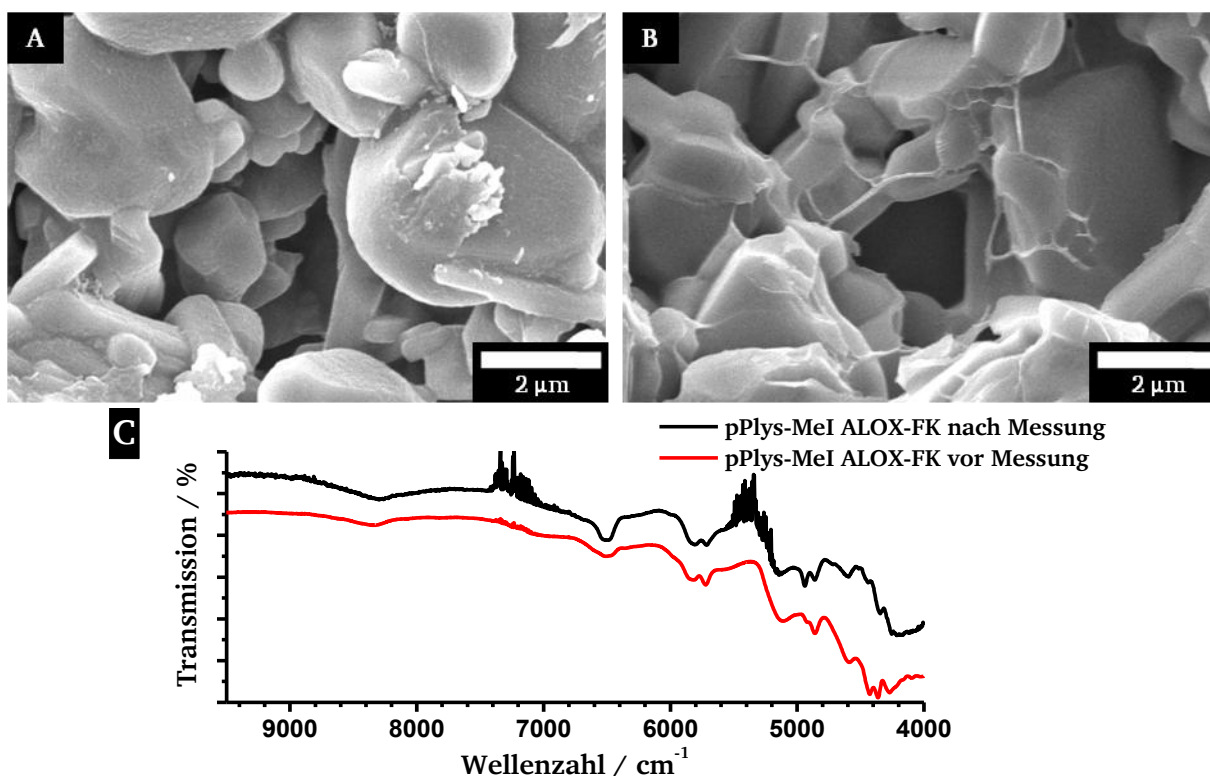


Abbildung 97: REM-Aufnahmen der externen (A) und der internen (B) Porenoberfläche einer pLys-Methyl funktionalisierten ALOX-Membran nach den elektrodialytischen Messungen. NIR-Spektrum (Ulbrichtkugel) einer pLys-Methyl funktionalisierten ALOX-Membran vor (rotes Spektrum) und nach (schwarzes Spektrum) den elektrodialytischen Messungen (C).

Die REM-Aufnahmen zeigen nach den elektrodialytischen Messungen keinen signifikanten Unterschied zu den REM-Aufnahmen vor den Messungen (vgl. Abbildung 92). Desweiteren wird deutlich, dass das beobachtete Argininiumoleat-Gel sich problemlos durch eine Behandlung mit entsalztem Wasser entfernt werden kann. Das NIR-Spektrum weist hingegen zwei Unterschiede auf. Zum einen ist die Schwingungsbande bei  $4939\text{ cm}^{-1}$ , welcher einer Kombination aus einer NH-Valenzschwingung und der Amid I Schwingung zugeordnet werden kann, in der Intensität etwas erhöht und zum anderen sind die Schwingungsbanden, welche auf eine Kombination aus CH-Valenz und CH-Deformationschwingungen zurückzuführen sind, im Wellenzahlenbereich zwischen  $4500$  und  $4200\text{ cm}^{-1}$  deutlich in der Intensität verringert. Eine Adsorption von Oleationen hätte eine deutliche Intensivierung dieser Schwingungsbanden zur Folge. Offensichtlich findet durch die Behandlung mit entsalztem Wasser eine vollständige Ablösung etwaig angebundener Oleationen bzw. des Argininiumoleatgels statt. Interessanterweise sind die Intensitäten der entsprechenden Schwingungsbanden der ersten Obertöne der CH-Valenzschwingungen bei Wellenzahlen von

5803 und  $5715\text{ cm}^{-1}$  nahezu identisch. Desweiteren tritt nach der Messung eine deutliche Intensivierung der Schwingungsbanden bei etwa  $6487\text{ cm}^{-1}$  auf, welche den ersten Obertönen der NH-Valenzschwingungen zugeordnet werden kann. Dies deutet auf eine Umstrukturierung der Sekundärstruktur der Polymerketten hin. Eine Ablösung der Polypeptidketten kann aufgrund der fehlenden Peptidschwingungsbanden in dem IR-Spektrum des abgeschiedenen Gels sowie eines nicht wahrgenommenen fischartigen Geruch als unwahrscheinlich angesehen werden.

In Abbildung 98 ist der vermutete Prozess der Gelbildung schematisch dargestellt. Wobei der Einfluss des Akzeptorkammerelektrolyten hierbei wahrscheinlich nur eine untergeordnete Rolle spielt. Die Ausbildung eines qualitativ feststellbaren Gels ist auf die höher konzentrierte Ölsäurelösung (50 anstatt 10 mM) in der Donorkammer zurückzuführen.

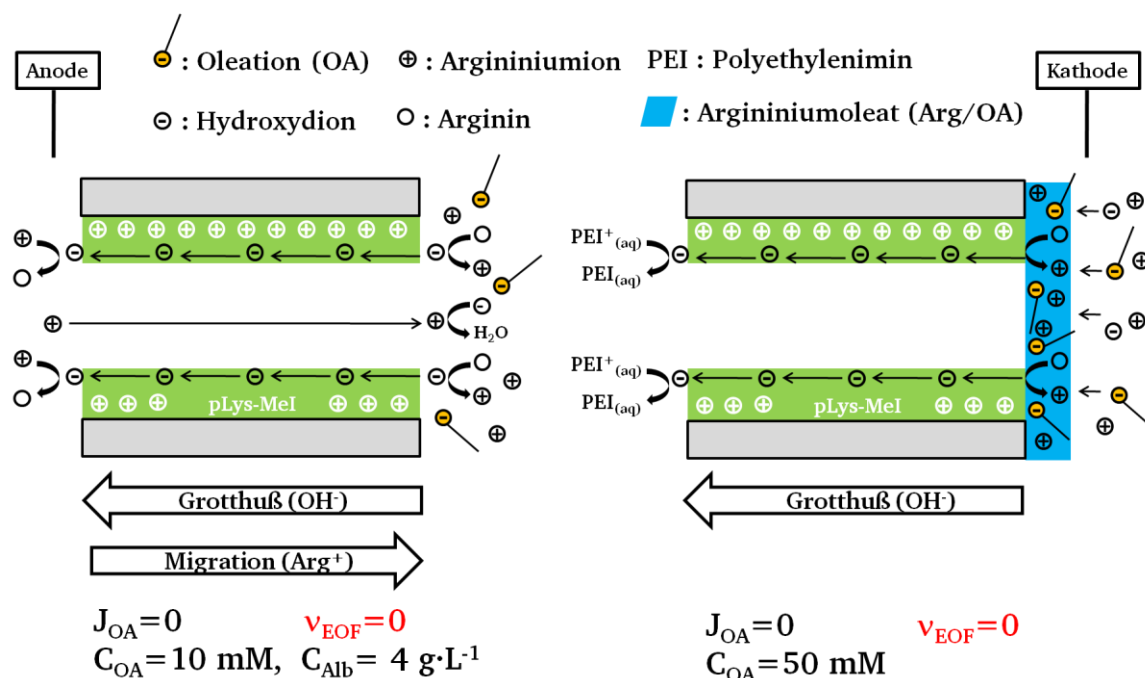


Abbildung 98: Schematische Darstellung des vermuteten Ladungstransports sowie des Prozesses der Gelbildung während den elektrodialytischen Messungen mit 10 mM (linke Abbildung) und mit 50 mM Ölsäurelösungen (rechte Abbildung).

Aufgrund des Befundes, dass auch bei deutlich größeren Poren keinerlei EOF beobachtet wird und gleichzeitig ein wasserlösliches Gel auf der Donorkammerseite der ALOX-Membran abgeschieden wird, deutet im Gegensatz zu den elektrodialytischen Messungen aus Kapitel 4.3.4 auf einen grundsätzlich anderen Gelbildungsprozess hin. Der linke Teil der Abbildung beschreibt den vermuteten Ladungstransport durch die pLys-Methyl funktionalisierte ALOX-Membran im Falle der für gewöhnlich eingesetzten Elektrodialyskammerlösungen (Donorkammerlösung mit 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäure/  $4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  Albumin und Akzeptorkammerlösung mit 150 mM Arginin). Demnach findet ein Transport von Hydroxidionen durch die pLys-Methyl funktionalisierte ALOX-Membran in Richtung Akzeptorkammer statt. Die Argininiumionen aus der Akzeptorkammer migrieren hierbei in Richtung Kathode. Beide Ionen liefern einen Beitrag zu dem Ionenstrom und neutralisieren sich gegebenenfalls unter Rückbildung eines neutralen, zwitterionischen Arginin- und eines Wassermoleküls. In Anwesenheit von Albumin werden desweiteren auch Ionen aus der Albumin-Stammlösung

---

transportiert. Die zusätzlichen Elektrolytsalze verhindern offenbar einer Gelbildung aus Argininiumoleat in der Donorkammer. Die Ursache für diese Beobachtung bleibt unklar. Vermutlich bewirkt eine Ladungskompensation der akkumulierten Argininiumionen durch die vorhandenen Chloridionen aus der Albumin-Stammlösung (anstatt Oleationen) einer Gelbildung entgegen. Ein stärkerer Anstieg der Leitfähigkeit in der Akzeptorkammer deutet auf eine zusätzliche Migration der Chloridionen in die Akzeptorkammer hin (siehe Abbildung 93 und Abbildung 94). Allerdings kommt es darüberhinaus zu einer starken Hydratisierung des kationischen pLys-Methyl-Films. Aufgrund der Quaternisierung der Aminogruppe der Seitenkette des pLys ist die positive Ladungsgruppendichte und damit der Grad der Hydratisierung des Polymerfilms pH-Wert unabhängig. Dabei ist durch die Hydratisierung von einer starken Quellung des Polymerfilms auszugehen. Durch die starke Hydratisierung sowie der hohen positiven Ladungsgruppendichte kommt es zusätzlich zu einem Ladungstransport durch den Grotthuß-Mechanismus. Dabei erfolgt der Ladungstransport nicht durch die Migration des Hydroxidions, sondern durch einen Ladungstransport durch ein Netzwerk aus umklappenden Wasserstoffbrückenbindungen der Wassermoleküle.<sup>[277–279]</sup> Diese Art des Ladungstransports ist unter gegebenen Umständen im Vergleich zur freien Migration deutlich begünstigt, sodass von einem erhöhten Anteil des getragenen Ionenstroms durch den Grotthuß-Mechanismus auszugehen ist. Es ist sogar davon auszugehen, dass der elektrische Widerstand der Membran durch diesen zusätzlichen Kanal soweit erniedrigt wird, dass der Ionenstrom durch die pLys-Methyl funktionalisierte ALOX-Membran fast ausschließlich durch diesen Ladungstransport getragen wird. Der ausbleibende Oleationentransport in die Akzeptorkammer scheint diese These zu untermauern. Das anfängliche Absinken des Ionenstroms nach dem Anlegen der Spannung (siehe Abbildung 93 und Abbildung 95) sowie ein nicht ohmsches Verhalten bei einer Verdopplung der angelegten Spannung (siehe Abbildung 93) deuten auf eine Verarmungszone von Hydroxidionen vor der ALOX-Membran hin (donorkammerseitig). Demnach werden die Hydroxidionen, genauer deren Ladung, schneller durch die pLys-Methyl funktionalisierte ALOX-Membran transportiert als per Migration durch die Lösung, sodass es zu einer Konzentrationspolarisation kommt (siehe Abbildung 7.B, Kap. 3.6). Diese führt zur Ausbildung eines zusätzlichen elektrischen Widerstandes. Der rechte Teil der Abbildung 98 beschreibt den vermuteten Gelbildungsprozess im Falle einer hochkonzentrierten Ölsäurelösung als Donorkammerinhalt. Die Verarmung an Hydroxidionen bewirkt zwei Effekte. Zum einen wird der pH-Wert lokal erniedrigt, sodass es zur einer lokalen Erhöhung der Argininiumionenkonzentration kommt (siehe Reaktionsschema 6, Kap. 4.1). Zum anderen führt die Verarmung an Hydroxidionen bzw. die Erhöhung der Argininiumkonzentration zu einer zusätzlichen elektrischen Polarisation, welche durch migrierende Oleationen aus der Donorkammer ausgeglichen wird. Dadurch kommt es, in Abwesenheit zusätzlicher Elektrolyte, zu einer enormen Aufkonzentration von Argininiumoleat vor der ALOX-Membran. Sobald eine bestimmte Konzentration überschritten ist, bildet sich das beobachtete Gel (Gelbildungskonzentration). Dabei wird diese Gelbildungskonzentration hierbei nur im Falle einer hochkonzentrierten Ölsäurelösung überschritten. Der verwendete Akzeptorkammer-elektrolyt PEI (siehe Abbildung 95) sowie die IR-spektroskopische Untersuchung des abgeschiedenen Gels (siehe Abbildung 96) weisen darauf hin, dass die positiven Gegenionen aus der Donorkammer stammen, da im IR-Spektrum des abgeschiedenen Gels keine Schwingungsbanden beobachtet werden, welche PEI-Molekülen zugeordnet werden können. Diese Beobachtung ist ein Indiz dafür, dass im Falle von Arginin



als Akzeptorkammer-elektrolyten der Ionentransport nicht ausschließlich durch migrierende Argininiumionen erfolgt. Sollte die Migration der Argininiumionen in Richtung Donorkammer einen bedeutenden Beitrag am Gesamtionenstrom leisten, ist davon auszugehen, dass in Abwesenheit zusätzlicher Elektrolyten eine entsprechende Gelbildung stattfindet. Die Zusammensetzung des abgeschiedenen Gels in Abbildung 96 deutet jedoch auf einen deutlichen Anteil am Ladungstransport durch den Grotthuß-Mechanismus hin.

#### 4.3.9 Polylysin-Benzyl funktionalisierte ALOX-Membranen

Eine Alkylierung mit Benzylbromid wird im folgenden Kapitel untersucht. Dabei entstammt die hier eingesetzte pLys funktionalisierte ALOX-Membran einer Funktionalisierungsreihe, in welcher die APTMS vorfunktionalisierten ALOX-Membranen mittels einer 25 mM Z-Lys-NCA Lösung (anstatt 50 mM Z-Lys-NCA-Lösung) funktionalisiert wurden (analog zu den verwendeten ALOX-Membranen aus Kap. 4.3.6 und 4.3.7). Die anschließende Derivatisierung mit Benzylbromid erfolgt analog zur Beschichtung einer PAOX-Membran in Kapitel 4.2.8. Die REM-Aufnahmen der externen und internen Porenoberfläche, der Kontaktwinkel gegenüber Wasser sowie das NIR-Spektrum einer pLys-Benzyl funktionalisierten ALOX-Membran sind in Abbildung 99 dargestellt.

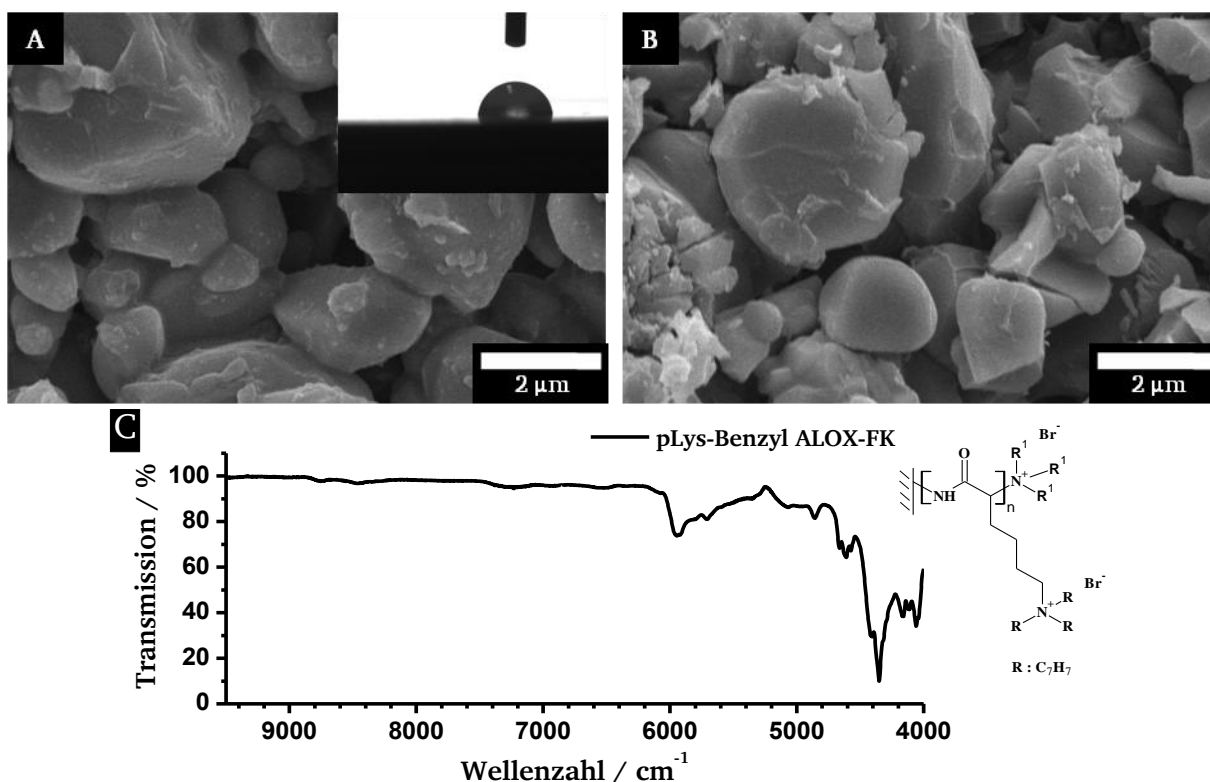


Abbildung 99: REM-Aufnahme und Kontaktwinkel gegenüber Wasser der externen Porenoberfläche einer pLys-Benzyl funktionalisierten ALOX-Membran (A) und REM-Aufnahme der internen Porenoberfläche (B). NIR-Spektrum (Ulbrichtkugel) einer pLys-Benzyl funktionalisierten ALOX-Membran (C).

Die REM-Aufnahmen der externen Porenoberfläche (siehe Abbildung 99.A) zeigt einen schwach erkennbaren Polymerfilm, welcher eine leicht heterogene Morphologie aufweist. Der

Polymerfilm auf der internen Porenoberfläche weist hingegen eine etwas heterogenere Morphologie auf (siehe Abbildung 99.B). Hierbei besitzt die Porenoberfläche der pLys-Benzyl funktionalisierten ALOX-Membran mit einem Kontaktwinkel gegenüber Wasser von  $77.7^\circ$  einen leicht hydrophilen Charakter. Dies entspricht den Beobachtungen aus den Messungen der Kontaktwinkel gegenüber Wasser einer pLys-Benzyl funktionalisierten PAOX-Membran (vgl. Abbildung 53, Kap. 4.2.8). Das NIR-Spektrum weist im Vergleich zur pLys funktionalisierten ALOX-Membran zusätzliche Schwingungsbanden auf, welche eindeutig der Benzylgruppe zugeordnet werden können (vgl. Abbildung 83, Kap. 4.3.6). Dabei wird die breite Schwingungsbande um  $5945\text{ cm}^{-1}$  den ersten Obertönen der aromatischen CH-Valenzschwingung zugeordnet. Die Schwingungsbanden bei den Wellenzahlen 4663, 4610 und  $4574\text{ cm}^{-1}$  gehen aus einer Kombination von aromatischen CH-Valenz und Deformationschwingungen hervor. Zuletzt wird die typische Schwingungsbande bei  $4059\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Diese ist auf eine Kombination aus einer CH-Valenzschwingung und der  $\text{CH}_2$ -Pendelschwingung der Methylengruppe des Benzylrestes zurück zuführen. Die etwas verringerte Intensität dieser Schwingungsbande sowie die zusätzlichen Banden bei 4159 und  $4112\text{ cm}^{-1}$  weisen auf unterschiedliche Substitutionsgrade der Aminogruppe der Seitenkette durch das Benzylbromid hin (siehe Reaktionsschema 10, Kap. 4.2.8).

Um den Einfluss der Derivatisierung mit dem Alkylierungsreagenz Benzylbromid auf die elektrodialytischen Eigenschaften zu untersuchen, wird eine elektrodialytische Messung durchgeführt. Abbildung 100 zeigt die elektrodialytische Messung einer pLys-Benzyl funktionalisierten ALOX-Membran. In dem ersten Abschnitt wird eine Spannung von 20 Volt angelegt. In dem zweiten Abschnitt wird die angelegte Spannung auf 40 Volt erhöht. Die Akzeptorkammer wird mit einer 150 mM Arginin-Lösung und die Donorkammer mit einer 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäurelösung gefüllt.

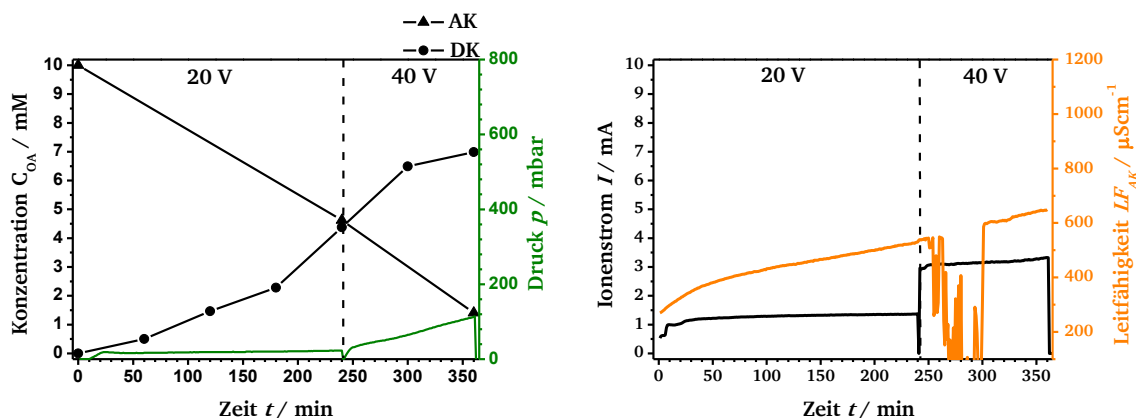


Abbildung 100: Elektrodialytische Messung einer pLys-Benzyl funktionalisierten ALOX-Membran. Auftragung der Oleationenkonzentration und des Druckes in der DK gegen die Messzeit (links). Auftragung des Ionenstroms sowie der Leitfähigkeit der Akzeptorkammerlösung gegen die Messzeit (rechts). Mit 150 mM Argininlösung als AK-Lösung und 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäurelösung als DK-Lösung sowie einer angelegten Spannung von 20 Volt (erste Abschnitt) und 40 Volt (zweite Abschnitt).

Eine Konditionierung ist aufgrund der leichten Hydrophilizität nicht vonnöten. Allerdings wird erst nach 35 Minuten nach Messbeginn ein annähernd stabiles Ionenstromniveau erreicht. Dadurch setzt der einsetzenden EOF etwas verzögert ein. Dieser ist im ersten Abschnitt der Messung sehr schwach ausgeprägt. Der Rückflusspunkt liegt bei 19 mbar. Die

Teilchenstromdichte der Oleationen in die Akzeptorkammer in dem Zeitintervall zwischen der 60. und der 240. Minute beträgt  $80 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  und ist damit im Vergleich zu der unmodifizierten ALOX-Membran um 15 % verringert (vgl. Abbildung 61, Kap. 4.3.1). Allerdings ist die absolute Oleationenkonzentration am Ende der Messung zu niedrig, weshalb davon ausgegangen werden muss, dass ähnlich wie im Falle der pLys und der pLys-Guanidinyll funktionalisierten ALOX-Membranen eine allmähliche Adsorption von Oleationen an die Porenoberfläche der pLys-Benzyl funktionalisierten ALOX-Membran stattfindet (vgl. Abbildung 84, Kap. 4.3.6 und Abbildung 89, Kap. 4.3.7). Dabei bleibt fraglich inwieweit die Oleationen durch ionische oder durch hydrophobe Wechselwirkungen an die Oberfläche anbinden. Der anfängliche Anstieg der Leitfähigkeit innerhalb der ersten 60 Minuten ist auf die sich herauslösenden Ionen aus der bipolaren Membran zurückzuführen. Die im weiteren Verlauf ansteigende Leitfähigkeit ist auf die Zunahme der Oleationenkonzentration in der Akzeptorkammer sowie auf einen Anionenaustausch der Bromidionen zurückzuführen. Die Bromidionen stammen hierbei aus der Umsetzung der pLys-ALOX-Membran mit Benzylbromid. Der Ionenstrom bleibt nach der Benetzung im Rahmen des Messbereichs im ersten Abschnitt der Messung annähernd konstant. In dem zweiten Abschnitt der Messung weist der Verlauf der Oleationenkonzentration in der Akzeptorkammer einen asymptotischen Verlauf auf. Dies ist sowohl auf den stärkeren EOF als auch auf eine Verarmung der Oleationen in der Donorkammer zurückzuführen. Der EOF steigt nach dem Erreichen des Rückflusspunktes bei 32 mbar annähernd linear an. Aufgrund des nicht linearen Verlauf der Oleationenkonzentration wird in diesem Zeitintervall keine Teilchenstromdichte bestimmt. Zur Untersuchung einer etwaigen Selektivität bezüglich Albumin wird eine analoge Messung in Anwesenheit von Albumin in der Donorkammerlösung durchgeführt (siehe Abbildung 101).

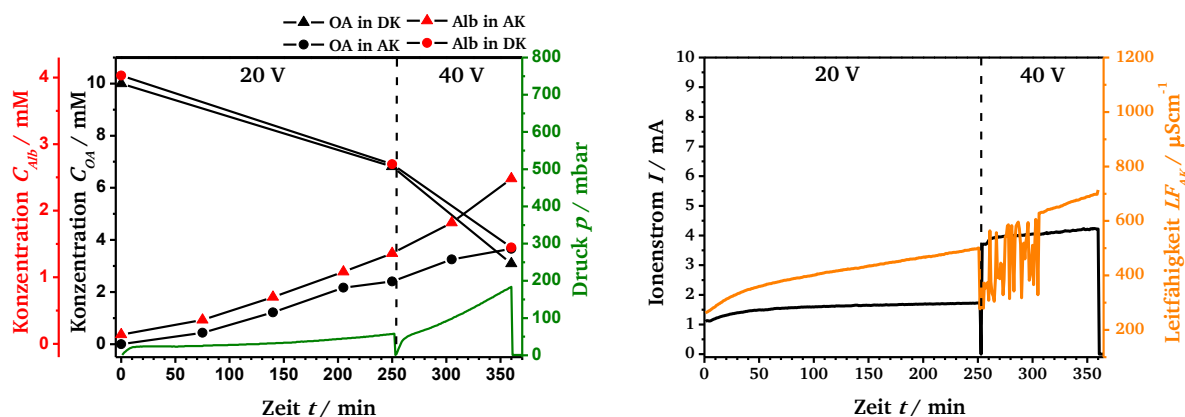


Abbildung 101: Elektrodialytische Messung einer pLys-Benzyl funktionalisierten ALOX-Membran. Auftragung der Oleationenkonzentration und des Druckes in der DK gegen die Messzeit (links). Auftragung des Ionenstroms sowie der Leitfähigkeit der Akzeptorkammerlösung gegen die Messzeit (rechts). Mit 150 mM Argininlösung als AK-Lösung und 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäure-/  $4 \text{ gL}^{-1}$  Albuminlösung als DK-Lösung sowie einer angelegten Spannung von 20 Volt (erste Abschnitt) und 40 Volt (zweite Abschnitt).

Abbildung 101 zeigt in dem ersten Abschnitt der elektrodialytischen Messung einen leichten Anstieg der Oleationenkonzentration in der Akzeptorkammer. Dabei wird erneut ein druckgetriebener Volumenstrom in die Akzeptorkammer beobachtet. Der Rückflusspunkt liegt hierbei bei 24 mbar. Im Vergleich mit dem Verlauf der Albuminkonzentration wird ersichtlich,

dass eine allmähliche Adsorption der Oleationen an die Porenoberfläche der Membran stattfindet. Dabei ist die absolute Oleationenkonzentration stark verringert. Offensichtlich findet in der hier gezeigten Anschlussmessung eine stärkere Adsorption statt. Die Teilchenstromdichte der Oleationen in dem ersten Abschnitt der Messung beträgt  $36 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  und ist damit im Vergleich zur Messung einer unmodifizierten ALOX-Membran um 38 % (vgl. Abbildung 62, Kap. 4.3.1) und im Vergleich zur Vormessung ohne Albumin um 55 % verringert (vgl. Abbildung 100). Im zweiten Abschnitt der Messung beträgt die Teilchenstromdichte der Oleationen  $43 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ . Diese ist im Vergleich zum ersten Abschnitt der Messung nur um 13 % erhöht und im Vergleich zu der Messung einer unmodifizierten ALOX-Membran um 66 % verringert. Diese Beobachtung ist auf den stärkeren EOF zurückzuführen. Dieser steigt nach dem Erreichen des Rückflussspunktes bei 41 mbar annähernd linear an. Wobei der Anstieg im Vergleich zur Vormessung ohne Albumin deutlich erhöht ist. Die Kurvenverläufe der Leitfähigkeit der Akzeptorkammerlösung und des Ionenstroms zeigen im Vergleich zur vorherigen Messungen keine nennenswerten Unterschiede.

Die NIR-Spektren der pLys-Benzyl funktionalisierten ALOX-Membran vor und nach den Messungen sind in Abbildung 102 dargestellt. Im Anschluss an die elektrodialytischen Messungen wird die pLys-Benzyl funktionalisierte ALOX-Membran mit entsalztem Wasser behandelt.

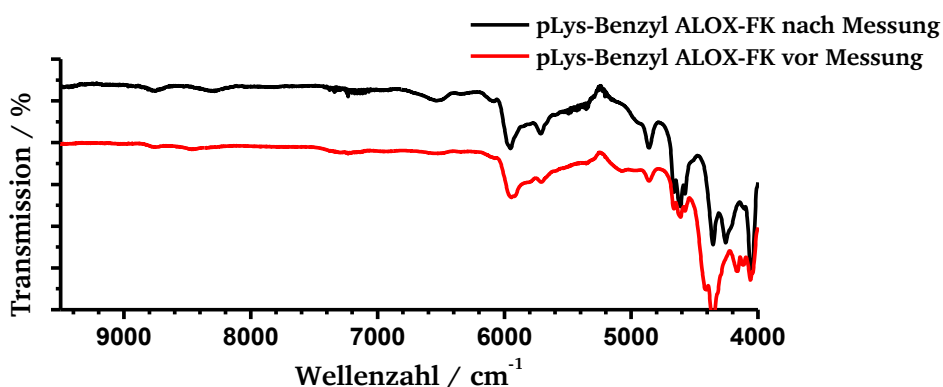


Abbildung 102: NIR-Spektrum (Ulbrichtkugel) einer pLys-Benzyl funktionalisierten ALOX-Membran vor (rotes Spektrum) und nach (schwarzes Spektrum) den elektrodialytischen Messungen (C).

Im Vergleich der beiden NIR-Spektren sind zwei Unterschiede deutlich erkennbar. Zum einen werden die Intensitätserhöhungen der Schwingungsbanden bei 5711 und  $4254 \text{ cm}^{-1}$ , welche den adsorbierten Oleationen zugeordnet werden können, beobachtet. Dies belegt eine deutliche Adsorption von Oleationen auf der Oberfläche der ALOX-Membran. Zum anderen kommt es nach der Messung zu einer Intensivierung der Schwingungsbanden, welche mit den aromatischen CH-Schwingungen in Verbindung stehen. So treten die Schwingungsbanden bei  $5951 \text{ cm}^{-1}$ , welche den ersten Obertönen der aromatischen CH-Valenzschwingungen zugeordnet werden sowie die Schwingungsbanden bei 4664, 4610 und  $4574 \text{ cm}^{-1}$ , welche auf Kombinationen aus aromatischen CH-Valenz- und Deformationsschwingungen zurückzuführen sind, in erhöhter Intensität auf. Bemerkenswert ist das Verschwinden der Schwingungsbanden bei 4159 und  $4112 \text{ cm}^{-1}$ , welche zuvor den Kombinationen aus CH-Valenz- und der  $\text{CH}_2$ -Pendelschwingung der Methylengruppe des Benzylrestes zugeordnet wurden. Diese Beobachtung geht vermutlich auf einen unterschiedlichen Substitutionsgrad

der Aminogruppe der Seitenkette zurück. Im Gegenzug wird eine deutliche Intensivierung der Schwingungsbande bei  $4057\text{ cm}^{-1}$ , welche ebenfalls dieser Kombination zugeordnet wird, beobachtet. Im Falle einer zuvor vorhandenen Quaternisierung muss demnach eine Hofmann Eliminierung zu dem entsprechenden Alken und dem Tribenzylamin berücksichtigt werden (siehe Reaktionsschema 11, Kap. 4.2.8). Die Bildung von Tribenzylammoniumoleat könnte im Falle einer Eliminierung eine Erklärung für die starke Abnahme der absoluten Oleationenkonzentration sein.

#### 4.3.10 Polylysine-C<sub>12</sub> funktionalisierte ALOX-Membranen

In diesem Kapitel wird eine Derivatisierung einer pLys funktionalisierten ALOX-Membranen mit 1-Ioddodecan untersucht. Dabei wird ebenfalls eine pLys funktionalisierte ALOX-Membran, welche aus einer 25 mM Z-Lys-NCA Lösung funktionalisiert wurde, eingesetzt. Die Umsetzung mit 1-Ioddodecan erfolgt analog zu einer Beschichtung einer PAOX-Membran in Kapitel 4.2.7. In der Abbildung 103 sind die REM-Aufnahmen der externen und internen Porenoberfläche, der Kontaktwinkel gegenüber Wasser sowie das NIR-Spektrum einer pLys-C<sub>12</sub> funktionalisierten ALOX-Membran dargestellt.

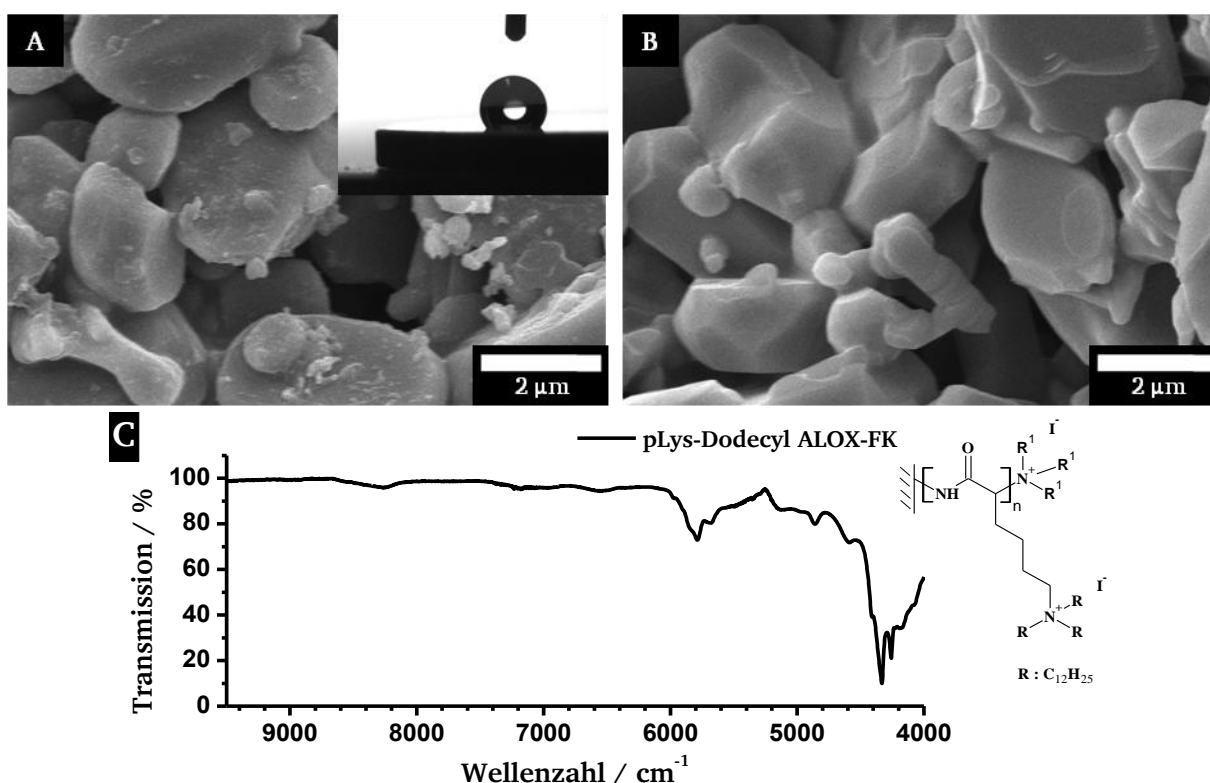


Abbildung 103: REM-Aufnahme und Kontaktwinkel gegenüber Wasser der externen Porenoberfläche einer pLys-C<sub>12</sub> funktionalisierten ALOX-Membran (A) und REM-Aufnahme der internen Porenoberfläche (B). NIR-Spektrum (Ulbrichtkugel) einer pLys-C<sub>12</sub> funktionalisierten ALOX-Membran (C).

Die REM-Aufnahmen zeigen einen kaum erkennbaren und sehr homogen erscheinenden Polymerfilm auf der externen (Abbildung 103.A) sowie auf der internen Porenoberfläche (Abbildung 103.B). Es wird durch die Umsetzung mit 1-Ioddodecan eine starke Erhöhung der Hydrophobizität festgestellt. Das NIR-Spektrum wird hauptsächlich von den aliphatischen CH-Schwingungsbanden dominiert. So sind die Schwingungsbanden bei  $5787$  und  $5679\text{ cm}^{-1}$ ,



welche auf die ersten Obertöne der aliphatischen CH-Valenzschwingungen zurückzuführen sind sowie die Schwingungsbanden bei 4331 und 4258  $\text{cm}^{-1}$ , welche auf die Kombinationen aus CH-Valenz- und Deformationsschwingung zurückzuführen sind, sehr intensiv. Die Schwingungsbanden bei 4861 und 4587  $\text{cm}^{-1}$  sind nur schwach ausgeprägt und werden den Kombinationen aus den NH-Valenz- und Spreizschwingungen zugeordnet. Die deutlichen erhöhten Kontaktwinkel gegenüber Wasser sowie die charakteristischen Schwingungsbanden belegen eine erfolgreiche Derivatisierung mit 1-Ioddodecan. Aufgrund der hohen Hydrophobizität muss zunächst eine Konditionierung der beschichteten ALOX-Membran durchgeführt werden. Im Anschluss erfolgt die in Abbildung 104 dargestellte elektrodialytische Messung. In dem ersten Abschnitt wird eine Spannung von 20 Volt angelegt. In dem zweiten Abschnitt wird die angelegte Spannung auf 40 Volt erhöht. Die Akzeptorkammer wird mit einer 150 mM Arginin-Lösung und die Donorkammer mit einer 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäurelösung gefüllt.

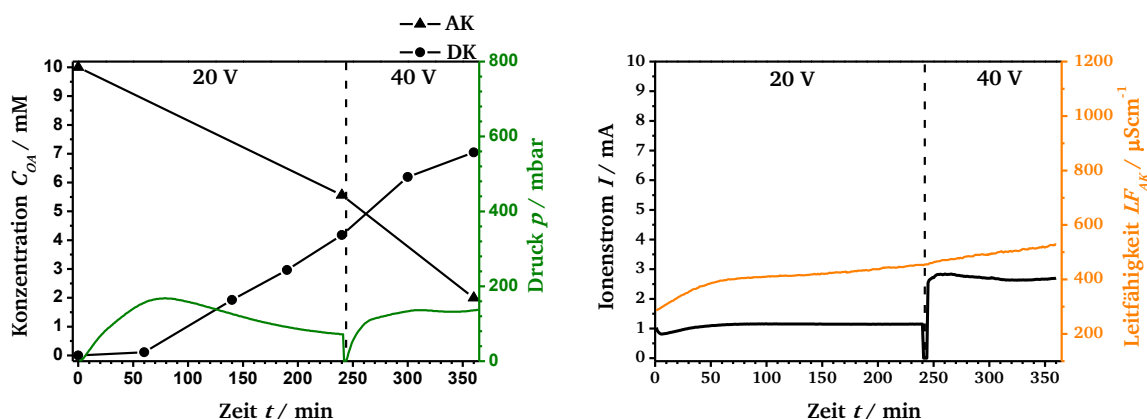


Abbildung 104: Elektrodialytische Messung einer pLys-C<sub>12</sub> funktionalisierten ALOX-Membran. Auftragung der Oleationenkonzentration und des Druckes in der DK gegen die Messzeit (links). Auftragung des Ionenstroms sowie der Leitfähigkeit der Akzeptorkammerlösung gegen die Messzeit (rechts). Mit 150 mM Argininlösung als AK-Lösung und 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäurelösung als DK-Lösung sowie einer angelegten Spannung von 20 Volt (erste Abschnitt) und 40 Volt (zweite Abschnitt).

Der Oleationentransport in den ersten 70 Minuten der elektrodialytischen Messung ist extrem gering. Dies ist auf den relativ starken EOF in diesem Zeitintervall zurückzuführen. Der Druck in der Donorkammer steigt hierbei zunächst auf 167 mbar an. Dieser Wert entspricht dem beobachteten Rückflusspunkt, welcher den einsetzenden druckgetriebenen Volumenstrom in Richtung Akzeptorkammer markiert. Erst nach Überschreitung des Rückflusspunktes findet ein signifikanter Oleationentransport in die Akzeptorkammer statt. Durch den druckgetriebenen Volumenstrom in Richtung Akzeptorkammer wird offensichtlich ein Teil der überschüssig adsorbierten Oleationen auf der Porenoberfläche der pLys-C<sub>12</sub> funktionalisierten ALOX-Membran abgelöst, sodass das negative Zetapotential etwas erniedrigt wird. Dadurch kommt es zu einer leichten Druckabnahme in der Donorkammer. Offensichtlich hat eine nachträgliche Behandlung mit einer 150 mM Argininlösung nach der Konditionierung nicht zu einer vollständigen Ablösung von adsorbierten Oleationen geführt. In dem Zeitintervall zwischen der 60. und der 240. Minute beträgt die Teilchenstromdichte der Oleationen  $86 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  und ist damit im Vergleich zur unmodifizierten ALOX-Membran um 8 % verringert (vgl. Abbildung 61, Kap. 4.3.1). Die relativ hohe Teilchenstromdichte ist auf den

konstanten Volumenstrom in Richtung Akzeptorkammer zurückzuführen. Der anfängliche Anstieg der Leitfähigkeit in der Akzeptorkammer geht auf herausgelöste Ionen aus der bipolaren Membran zurück. Der Ionenstrom bleibt nach anfänglichem Anstieg auf einem konstanten Niveau von 1.15 mA. Im zweiten Abschnitt der Messung beträgt die Teilchenstromdichte der Oleationen  $92 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  und entspricht damit in etwa der Teilchenstromdichte des ersten Abschnittes der Messung. Der beobachtete EOF tritt hierbei etwas stärker in Erscheinung. Nach Erreichen des Rückflusspunktes bei 101 mbar bleibt der Druck in der Donorkammer annähernd konstant. Die ähnlichen Werte der Teilchenstromdichten sowie des Druckniveaus sind auf die überschüssigen Oleationen aus der Konditionierung zurückzuführen, welche den ersten Abschnitt der Messung offensichtlich beeinflussen. Die Leitfähigkeit in der Akzeptorkammer weist keinen nennenswerten Unterschied im Vergleich zu vorhergehenden Messungen auf. Der Ionenstrom sinkt hingegen während des zweiten Abschnitts der Messung leicht ab. Die genaue Ursache dieser Beobachtung bleibt unklar. Abbildung 105 ist eine analoge Messung in Anwesenheit von Albumin in der Donorkammerlösung dargestellt.

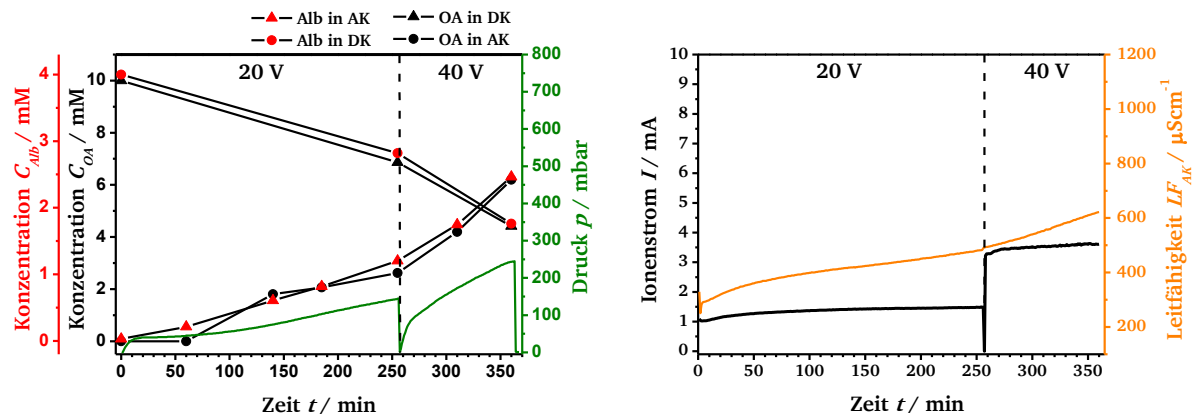


Abbildung 105: Elektrodialytische Messung einer pLys-C<sub>12</sub> funktionalisierten ALOX-Membran. Auftragung der Oleationenkonzentration und des Druckes in der DK gegen die Messzeit (links). Auftragung des Ionenstroms sowie der Leitfähigkeit der Akzeptorkammerlösung gegen die Messzeit (rechts). Mit 150 mM Argininlösung als AK-Lösung und 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäure-/ 4 gL<sup>-1</sup> Albuminlösung als DK-Lösung sowie einer angelegten Spannung von 20 Volt (erste Abschnitt) und 40 Volt (zweite Abschnitt).

Die Messung zeigt im Vergleich zur elektrodialytischen Messung ohne Albumin im ersten Abschnitt einen geringeren Anstieg der Oleationenkonzentration in der Akzeptorkammer. Hierbei setzt der druckgetriebene Volumenstrom in Richtung Akzeptorkammer bereits bei einem Rückflusspunkt von 33 mbar ein. Die Teilchenstromdichte der Oleationen beträgt in dem ersten Abschnitt der elektrodialytischen Messung zwischen der 60. und der 255. Minute  $51 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  und ist damit im Vergleich zu der Messung einer unmodifizierten ALOX-Membran um 13 % (vgl. Abbildung 62, Kap. 4.3.1) und im Vergleich zu der Messung ohne Albumin um 59 % verringert. Diese Feststellung ist auf einen zunehmenden EOF zurückzuführen. Der im Verlauf des ersten Abschnitts beobachtete leichte Anstieg der Leitfähigkeit der Akzeptorkammerlösung ist auf die zunehmende Oleationenkonzentration sowie auf migrierende Chloridionen aus der Albumin-Stammlösung zurückzuführen. Der Ionenstrom steigt dementsprechend schwach an. Die Teilchenstromdichte der Oleationen beträgt im zweiten Abschnitt der Messung  $130 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  und ist im Vergleich zur

---

Vormessung ohne Albumin um 41 % erhöht. Im Vergleich zur Messung einer unmodifizierten ALOX-Membran ist diese um 5 % erhöht (vgl. Abbildung 62, Kap. 4.3.1). Der Rückflusspunkt liegt in dem zweiten Abschnitt der elektrodialytischen Messung bei 79 mbar. Die Kurvenverläufe der Leitfähigkeit der Akzeptorkammerlösung und des Ionenstroms zeigen keine signifikanten Unterschiede im Vergleich zu den vorherigen Messungen. Eine Selektivität bezüglich Oleationen und Albumin wird nicht festgestellt.

In Abbildung 106 ist das NIR-Spektrum der pLys-C<sub>12</sub> funktionalisierten ALOX-Membran nach den elektrodialytischen Messungen gezeigt. Dabei erfolgt im Anschluss an die elektrodialytischen Messungen eine nachträgliche Behandlung der pLys-C<sub>12</sub> funktionalisierten ALOX-Membranen mit entsalztem Wasser.

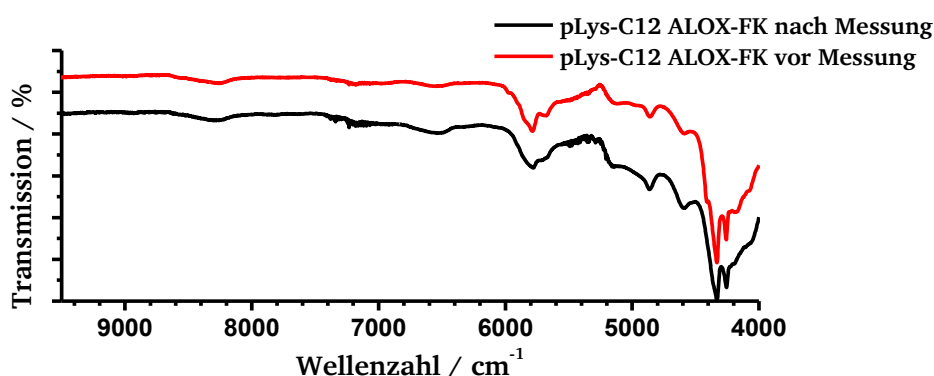


Abbildung 106: NIR-Spektrum (Ulbrichtkugel) einer pLys-C<sub>12</sub> funktionalisierten ALOX-Membran vor (rotes Spektrum) und nach (schwarzes Spektrum) den elektrodialytischen Messungen (C).

Der Vergleich der NIR-Spektren vor und nach der Messung weist keinen signifikanten Unterschied auf. Die Intensitätsverhältnisse der Schwingungsbanden, welche den aliphatischen CH-Schwingungen zugeordnet werden können, sind annähernd identisch. Es werden in dem NIR-Spektrum vor den elektrodialytischen Messungen zusätzlich sehr schwache Schwingungsbanden bei Wellenzahlen von 4410 und 4194 cm<sup>-1</sup> beobachtet. Diese sind ebenfalls auf Kombinationen aus CH-Valenz- und Deformationsschwingungen zurückzuführen und gehen aufgrund einer Verbreiterung der Schwingungsbanden nach den elektrodialytischen Messungen unter. Aufgrund der Überlagerung der Schwingungsbanden ist eine qualitative Abschätzung adsorbierter Oleationen nur bedingt möglich. Allerdings ist davon auszugehen, dass überschüssige Oleationen an der hydrophoben Oberfläche adsorbiert sind.

---

#### 4.3.11 Zwischenfazit III mit kapitelübergreifender Auswertung

---

In den Kapiteln 4.3.6 bis 4.3.10 wird untersucht inwieweit die chemischen Eigenschaften des Polymerfilms einen Einfluss auf die elektrodialytischen Eigenschaften der ALOX-Membranen haben. In den Kapiteln 4.3.1 bis 4.3.4 wird bereits deutlich, dass die Porengröße einen wesentlichen Einfluss auf den EOF ausübt. In den darauffolgenden Kapiteln werden die chemischen Eigenschaften der Porenoberfläche der ALOX-Membranen ausgehend von einem dünnen pLys-Film durch eine Derivatisierung der Aminogruppe untersucht. Dazu wird in Kapitel 4.3.7 die Basizität der funktionellen Gruppe der Seitenkette durch eine Umsetzung mit

Pyrazol-1-carboxamidinmonohydrochlorid stark erhöht. Desweiteren werden in Kapitel 4.3.8 bis 4.3.10 verschiedene Alkylierungsreagenzien eingesetzt, um dadurch eine etwaige Quaternisierung der Aminogruppen des pLys-Films eine dauerhafte und pH-Wert unabhängige, positive Ladungsgruppendichte darzustellen. Als Referenz für die elektrodialytischen Messungen sowie für den NIR-spektroskopischen Nachweis einer erfolgreichen Derivatisierung dienen die Messungen einer unmodifizierten ALOX-Membranen sowie die NIR-spektroskopischen Untersuchungen der pLys funktionalisierten ALOX-Membranen. Für einen quantitativen Nachweis der jüngeren Beschichtungsreihe (25 mM Z-Lys-NCA-Lösung) werden zusätzlich thermogravimetrische Messungen durchgeführt (siehe Abbildung 107).

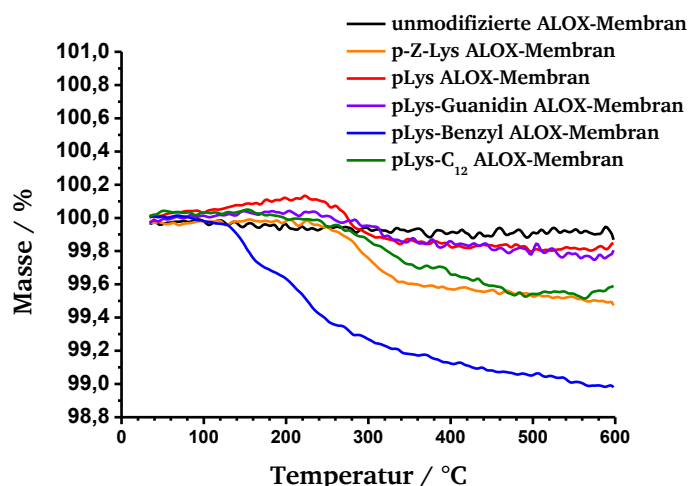


Abbildung 107: Thermogravimetrische Messungen der funktionalisierten ALOX-Membran aus den Kapiteln 4.3.6 bis 4.3.10.

Diese thermogravimetrischen Messungen weisen auf einen extrem geringen, relativen Anteil der Polymerfilme an der Gesamtmasse der funktionalisierten ALOX-Membran hin. Aufgrund des sehr geringen Signal-Rausch-Verhältnisses ist hierbei aussagekräftige Quantifizierung nur bedingt möglich. Allerdings können einige Tendenzen festgestellt werden. So wird eine relative Massenabnahme durch die Entschüttung der p-Z-Lys funktionalisierten ALOX-Membran (orangene Kurve) beobachtet (vgl. rote Kurve der pLys funktionalisierten ALOX-Membran). Dabei beträgt die theoretische Massenabnahme 49 %. Eine signifikante Massenzunahme durch die Umwandlung der Aminogruppen in Guanidinyllgruppen ist nicht festzustellen. Die theoretische Massenzunahme beträgt 33 %. Die IR-spektroskopischen Untersuchungen weisen jedoch auf eine erfolgreiche Derivatisierung hin (siehe Abbildung 88, Kap. 4.3.7). Bemerkenswerterweise ist die Massenzunahme durch eine Umsetzung mit 1-Ioddodecan (grüne Kurve) geringer als durch eine Umsetzung mit Benzylbromid (blaue Kurve). Daher wird davon ausgegangen, dass bei der Umsetzung mit 1-Ioddodecan hauptsächlich eine einfache Substitution eines C<sub>12</sub>-Restes stattfindet, während durch die Umsetzung mit Benzylbromid eine zweifache Substitution und eine anschließende Addition (Quaternisierung) eines weiteren Benzylrestes stattfindet. Allerdings sind diese n-Alkyltribenzylammoniumgruppen anscheinend instabil und beginnen sich bereits bei niedrigeren Temperaturen zu zersetzen (siehe Abbildung 107).

---

Es werden darüberhinaus auch elektrodialytische Messungen der funktionalisierten ALOX-Membranen durchgeführt. Dabei weisen die pLys und pLys-GuanidinyI funktionalisierten ALOX-Membranen in den elektrodialytischen Erstmessungen anfangs eine starke Adsorption von Oleationen auf. Die Anbindung ist hauptsächlich ionischer Natur und bewirkt die Ausbildung stabiler Säure-Base-Addukte. Aufgrund der tensidischen Eigenschaften der Oleationen kommt es zur allmählichen Adsorption überschüssiger Oleationen und damit zu einer Umpolung des Zetapotentials, sodass insgesamt ein negatives Zetapotential vorliegt (siehe Abbildung 85, Kap. 4.3.6). Dies führt in vergleichbarer Weise zu den hydrophoben Polymerfilmen aus den Kapiteln 4.3.2 und 4.3.3 zu einem EOF in Richtung Donorkammer.

Die Umsetzungen der pLys funktionalisierten ALOX-Membranen mit den Alkylierungsreagenzien Methyljodid, Benzylbromid und 1-Ioddodecan zeigen unterschiedliche Ergebnisse. So weist die pLys-Benzyl funktionalisierte ALOX-Membran einen leicht hydrophilen Oberflächencharakter auf (siehe Abbildung 99). Die Hydrophilie bewirkt eine verringerte Adsorption von Oleationen und damit einen schwächeren EOF. Allerdings deuten die NIR-Spektren nach den elektrodialytischen Messungen auch auf eine chemische Zersetzung der pLys-Benzyl Filme hin (siehe Abbildung 102). Im Gegensatz dazu weist die pLys-C<sub>12</sub> funktionalisierte ALOX-Membran einen stark hydrophoben Oberflächencharakter auf (siehe Abbildung 103). Daher kommt es zu einer stärkeren Adsorption von Oleationen, sodass während der elektrodialytischen Messung insgesamt ein starker EOF beobachtet wird (siehe Abbildung 104). Das NIR-Spektrum der pLys-C<sub>12</sub> funktionalisierten ALOX-Membran zeigt nach den elektrodialytischen Messungen keinen signifikanten Unterschied, weshalb eine chemischen Zersetzung als sehr unwahrscheinlich angesehen werden kann. Eine Besonderheit stellt die elektrodialytische Messung der pLys-Methyl funktionalisierte ALOX-Membran dar. Hierbei kommt es trotz hohen Ionenstroms zu keinem EOF. Allerdings findet auch keinerlei Oleationentransport in die Akzeptorkammer statt. Dieses Verhalten wird dadurch erklärt, dass es an der Donorkammerseite der funktionalisierten ALOX-Membran aufgrund einer etwaigen Anionenselektivität bzw. erhöhten Anionenleitfähigkeit zu einer Verarmung an Hydroxidionen kommt (siehe Abbildung 98). Dieser vermutete Prozess führt zur Aufkonzentration von Argininiumoleat bzw. zur Bildung eines viskosen Argininiumoleat-Gels. Beide Prozesse verhindern einen effektiven Transport von Oleat und Albumin in die Akzeptorkammer. Eine allmähliche Adsorption von Oleationen als Grund eines ausbleibenden Transports der Oleationen in die Akzeptorkammer ist sehr unwahrscheinlich, da dies eine wesentlich stärkere Abnahme der Oleationenkonzentration in der Donorkammer zur Folge hätte. Es ist davon auszugehen, dass die Oleationen während der elektrodialytischen Messung zunächst nicht in die pLys-Methyl funktionalisierte ALOX-Membran gelangen und somit keine Umpolung des Zetapotentials bewirken können. Der hohe Ionenstrom wird durch einen Ladungstransport der Hydroxidionen anhand des Grotthuß-Mechanismus erklärt.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass verschiedene Derivatisierungen der pLys funktionalisierten ALOX-Membranen aus unterschiedlichen Gründen, wie zum Beispiel der Umpolung des Zetapotentials (pLys und pLys-Guanidin), Konzentrationspolarisation und Bildung eines Argininiumoleat-Gels (pLys-MeI), chemische Zersetzung (pLys-Benzyl) und hydrophobe Oberflächeneigenschaften (pLys-C<sub>12</sub>) nicht zu einer Verbesserung des selektiven Oleationentransport durch die ALOX-Membran führen. Allerdings vermindern bzw. eliminieren kationische Gruppen, welche keine Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden und

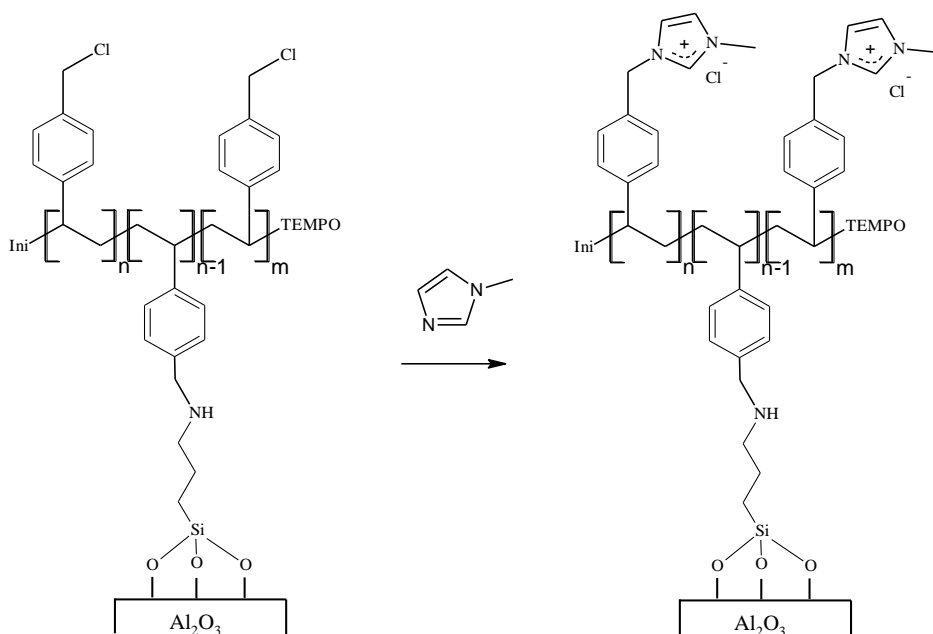


deren Wechselwirkung mit den Oleationen auf rein ionischer Natur basieren (pLys-MeI), zunächst einen EOF. Aus diesem Grund werden weitere kationische Polymere in Bezug auf eine Funktionalisierung der ALOX-Membranen untersucht.

#### 4.4 Untersuchungen zur Funktionalisierung von Aluminiumoxidmembranen mittels radikalischer Polymerisation von Vinylbenzylchlorid und dessen Derivaten

Im folgenden Kapitel werden Untersuchungen bezüglich einer Funktionalisierung der ALOX-Membranen mit einem kationischen Polymer, namentlich Poly-1-vinylbenzyl-3-methylimidazoliumchlorid (pVBC-MeImCl) beschrieben und diskutiert. Dabei werden verschiedene Anbindungsmethoden (siehe Abbildung 4, Kap. 3.2) sowie zwei Polymerisationsmethoden (NMP und ATRP, siehe Kap. 3.4) hinsichtlich eines möglichst hohen Funktionalisierungsgrades (siehe Kap. 3.4) untersucht. Hierbei beschreibt ein hoher Funktionalisierungsgrad einen hohen relativen Massenanteil an dem Gesamtgewicht der funktionalisierten ALOX-Membranen.

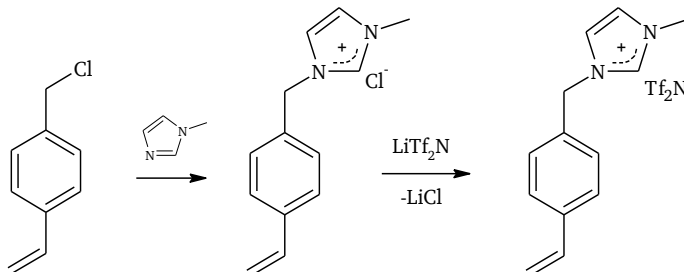
Als Monomer der NMP-Methode wird Vinylbenzylchlorid (VBC) eingesetzt, welches im Anschluss der Polymerisation mit 1-Methylimidazol derivatisiert wird. Durch die folgenden Additionsreaktion entstehen quartäre Imidazoliumgruppen, welche eine hohe Dichte an positiven Ladungsgruppen auf der Porenoberfläche der ALOX-Membranen ermöglichen. In Reaktionsschema 13 ist eine Derivatisierung der verankerten pVBC-Ketten mit 1-Methylimidazol schematisch dargestellt.



Reaktionsschema 13: Umsetzung angebundener pVBC-Ketten mit 1-Methylimidazol.

Die Anbindung des pVBC-Ketten erfolgt während ("grafting from"- bzw. "grafting through"-Methode) oder nach der Polymerisation ("grafting to"-Methode). Alle drei Anbindungsmethoden werden in folgenden Kapiteln genauer untersucht. Hierbei gilt es einen möglichst

hohen Funktionalisierungsgrad der Porenoberfläche zu erreichen. Im Falle der oberflächeninduzierten ATRP wird das VBC vor der Polymerisation in das kationische Monomer umgewandelt (siehe Reaktionsschema 14). Aufgrund des störenden Einflusses von koordinierenden Anionen auf die ATRP ist zusätzlich ein Anionenaustausch vonnöten.

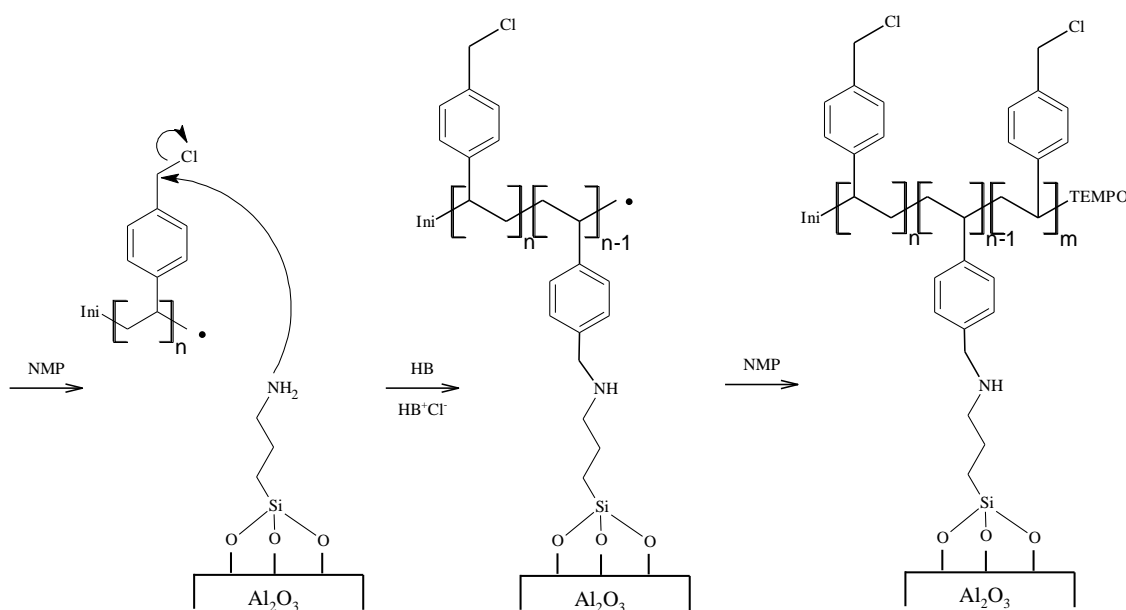


Reaktionsschema 14: Umsetzung von VBC mit 1-Methylimidazol mit anschließendem Anionenaustausch zwischen Chlorid und Lithiumbis(trifluormethansulfonyl)imid.

Die Anbindung des kationischen Polymers erfolgt per oberflächeninduzierter ATRP ("grafting from"-Methode). Auf diese Weise sind in dem angebundenen Polymer ausschließlich kationische Ladungsgruppen ohne substituierten Wasserstoff (quartäre Amine) enthalten. Dies garantiert bei gegebenem Funktionalisierungsgrad eine hohe Oberflächenladungsdichte, welche unabhängig von dem pH-Wert des Mediums ist und zudem keine Protonenleitfähigkeit aufweisen sollte. Die Verwendung von 1-Methylimidazol erhöht darüber hinaus die Stabilität des Polymerfilms gegenüber starken Basen, da hierbei keine Abspaltung von aliphatischen  $\beta$ -ständigen Wasserstoffatomen stattfinden kann (Hofmann-Eliminierung). Die funktionalisierten ALOX-Membranen werden mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskopie, NIR-Spektroskopie, Kontaktwinkelmessungen gegenüber Wasser, Thermogravimetrie und Quecksilberporosimetrie charakterisiert. Aufgrund des hohen ionischen Charakters des Polymerfilms wird hierbei zusätzlich die Änderung des Kontaktwinkels gegenüber Wasser nach einem Anionenaustausch von Chlorid ( $\text{Cl}^-$ ) mit Bis(trifluormethansulfonyl)imid ( $\text{Tf}_2\text{N}^-$ ) untersucht. Die Unterteilung der folgenden Kapitel richtet sich hinsichtlich eines möglichst hohen Funktionalisierungsgrades nach den drei verschiedenen Anbindungsmethoden "grafting through", "grafting from" und "grafting to".

#### 4.4.1 Anbindung von Polyvinylbenzylchlorid mittels der "grafting through"-Methode

Die Anbindung des pVBC während der Polymerisation ist aus praktischen Gründen am naheliegendsten. Hierbei erfolgt die Anbindung der wachsenden pVBC-Kette über eine Substitutionsreaktion zwischen der Chlorogruppe des pVBCs und der Aminogruppe des immobilisierten APTMS. Die Polymerisation erfolgt ohne Lösungsmittel in Anwesenheit des Initiators Dibenzoylperoxid (BPO), eines Desaktivators 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl-Radikal (TEMPO) und geringen Mengen eines Salzsäureabstraktors (Diisopropylethylamin, Hünig-Base, HB). Die entgaste Reaktionsmischung wird dafür zunächst für 2 h auf 90 °C und im Anschluss für 12 h auf 125 °C erhitzt. In Reaktionsschema 15 ist die vorgesehene Reaktion der Anbindung dargestellt.



Reaktionsschema 15: Vermutete Anbindung von pVBC-Ketten durch eine Substitutionsreaktion zwischen der Chlorogruppe der pVBC-Ketten und der Aminogruppe des immobilisierten APTMS während der NMP ("grafting through"-Anbindungsmethode).

In Abbildung 108 sind die REM-Aufnahmen der internen Porenoberfläche sowie die Kontaktwinkel gegenüber Wasser einer pVBC funktionalisierten ALOX-Membran vor und nach der Umsetzung mit 1-Methylimidazol (siehe Reaktionsschema 13, Kap. 4.4) sowie das NIR-Spektrum der pVBC-MeImCl funktionalisierten ALOX-Membran dargestellt.

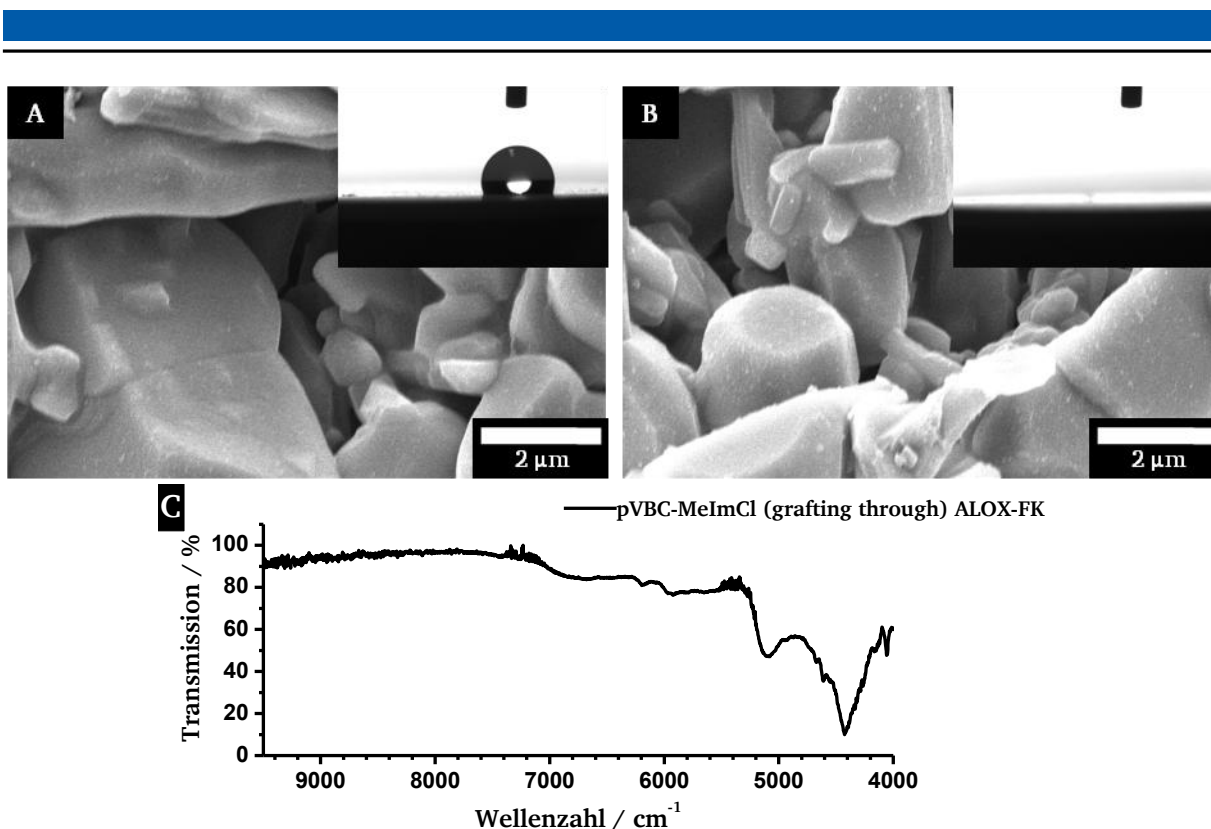
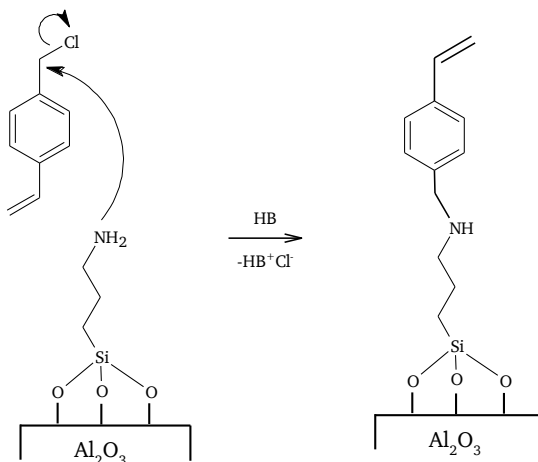


Abbildung 108: REM-Aufnahme und Kontaktwinkel gegenüber Wasser der externen Porenoberfläche einer pVBC (A) und einer pVBC-MeImCl funktionalisierten ALOX-Membran (B). NIR-Spektrum (Ulbrichtkugel) einer pVBC-MeImCl funktionalisierten ALOX-Membran (C).

Die REM-Aufnahme der pVBC funktionalisierten ALOX-Membran (siehe Abbildung 108.A) weist keinen erkennbaren Polymerfilm auf. Nach der Umsetzung mit 1-Methylimidazol scheint die Porenoberfläche jedoch eine minimal erhöhte Rauigkeit aufzuweisen. Der erhöhte Kontaktwinkel gegenüber Wasser von  $110^\circ$  (siehe Abbildung 108.A) belegt jedoch eine Anbindung von pVBC-Ketten. Nach der Derivatisierung mit 1-Methylimidazol erhält die ALOX-Membran einen stark hydrophilen Oberflächencharakter (siehe Abbildung 108.B). Die Änderung des Kontaktwinkel gegenüber Wassers weist auf eine erfolgreiche Derivatisierung hin (siehe Reaktionsschema 13, Kap. 4.4). Das NIR-Spektrum der pVBC-MeImCl funktionalisierten ALOX-Membran weist Schwingungsbanden bei  $6184$  und  $5922\text{ cm}^{-1}$  auf. Diese sind insgesamt sehr schwach ausgeprägt und werden den ersten Obertönen der aromatischen und aliphatischen CH-Valenzschwingungen zugeordnet. Die breite Schwingungsbande bei  $5093\text{ cm}^{-1}$  ist auf adsorbiertes Wasser zurückzuführen.<sup>[267]</sup> Es ist bekannt, dass Imidazoliumderivate stark hygroskopisch sind.<sup>[280,281]</sup> Die spitz zulaufende Schwingungsbande bei  $4424\text{ cm}^{-1}$  geht aus verschiedenen Kombinationen aus den CH-Valenz- und Deformationsschwingungsbanden des Polymers hervor. Die etwas stärker ausgeprägte Schwingungsbande bei  $4054\text{ cm}^{-1}$  ist charakteristisch für eine Kombination aus einer CH-Valenzschwingung und der  $\text{CH}_2$ -Pendelschwingung der Methylengruppe, welche benachbart zu einem aromatischen Benzylrest ist. Das geringe Signal-Rausch-Verhältnis deutet jedoch auf einen insgesamt sehr geringen Funktionalisierungsgrad der Porenoberfläche hin.

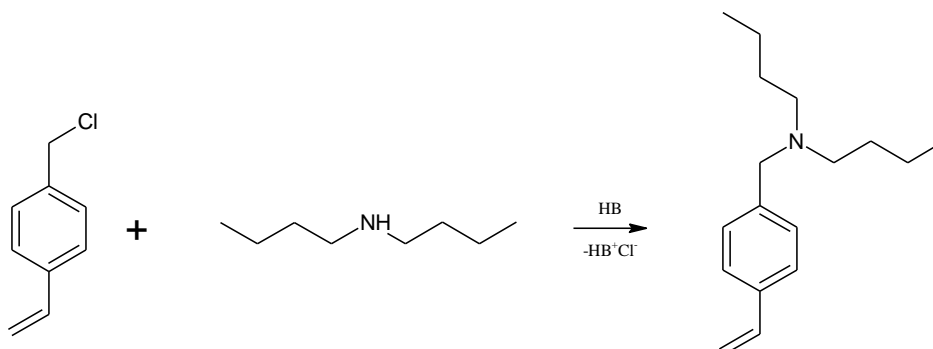
Um etwaige Ursachen für die schwache Anbindung zu untersuchen, werden weitere Reaktionsmöglichkeiten bezüglich einer Anbindung der Polymerketten diskutiert. Verschiedene potentielle Nebenreaktionen könnten eine Anbindung erschweren. Als wahrscheinlichste Ursache für den geringen Funktionalisierungsgrad wird die Vermutung

herangezogen, dass das monomere VBC anstelle der wachsenden Polymerkette an die Aminogruppe des immobilisierten APTMS substituiert wird (siehe Reaktionsschema 16).



Reaktionsschema 16: Vermutete Anbindung eines VBC-Monomers durch eine Substitutionsreaktion zwischen der Chlorogruppe des VBCs und der Aminogruppe des immobilisierten APTMS.

Die Anbindung des Monomers ist aufgrund des ersten Reaktionsschrittes bei 90 °C zur Generierung des desaktivierten Alkoxyamins (siehe Reaktionsschema 4, Kap. 3.4) möglich. In diesem Reaktionsschritt findet kein effektives Kettenwachstum statt, da das Gleichgewicht zwischen schlafender und aktiver Spezies auf Seiten der schlafenden Spezies liegt. Die Substitutionsreaktion zwischen dem monomeren VBC-Molekül und dem APTMS findet jedoch statt. So kommt es in Anwesenheit einer Base zu einer endständigen Vinylgruppe, welche theoretisch in die wachsenden Polymerkette integriert werden kann. Dies würde ebenfalls eine Anbindung des pVBC ermöglichen ("grafting-through"). In Abwesenheit oder im Falle substöchiometrischen Mengen einer Base könnte es theoretisch zu einer Addition von HCl an die Doppelbindung der Vinylgruppe kommen. In diesem Fall wäre eine Anbindung der Polymerkette nicht möglich. Eine Reaktion zwischen VBC und Dibutylamin ermöglicht Rückschlüsse, inwieweit die entstehende Salzsäure die Anbindung beeinflusst. Dabei wird zunächst VBC, Dibutylamin und Diisopropylethylamin (Hünig-Base, HB) in gleichen Stoffmengenanteilen umgesetzt (siehe Reaktionsschema 17).



Reaktionsschema 17: Umsetzung von VBC mit Dibutylamin in Anwesenheit von Diisopropylethylamin (Hünig-Base, HB).

Hierbei findet die Reaktion in Abwesenheit eines Initiators, Desaktivators oder einer ALOX-Membranen statt. Das Dibutylamin erfüllt dabei zwei wichtige Voraussetzungen. Zum einen



liegt der Siedepunkt bei 161 °C und ist damit wesentlich höher als die Reaktionstemperatur von 125 °C und zum anderen entsteht bei der Substitution ebenfalls Salzsäure. Bei der Reaktion bildet sich ein farbloser Feststoff sowie ein öliges Überstand. Das Öl und Feststoff werden getrennt und per IR-Spektroskopie untersucht (siehe Abbildung 109).

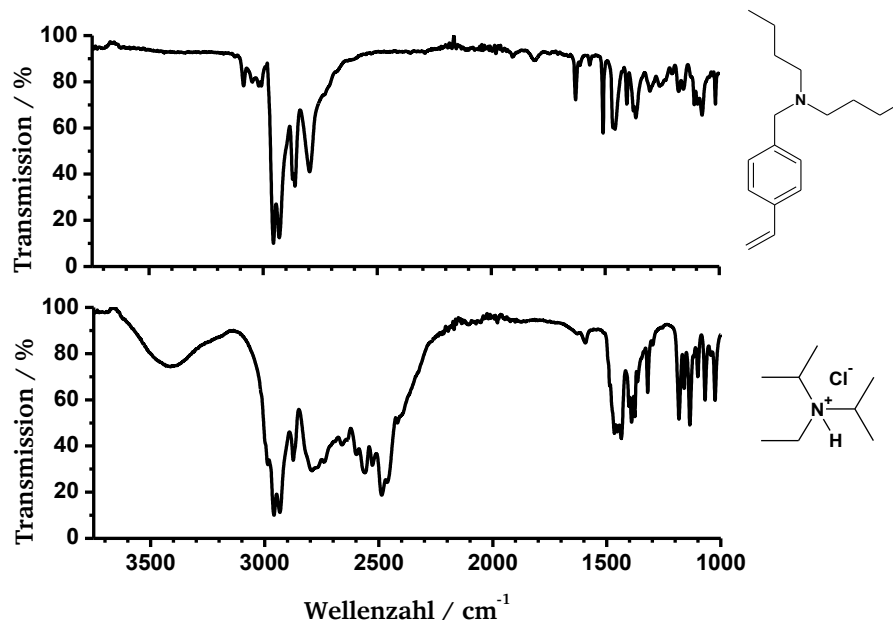
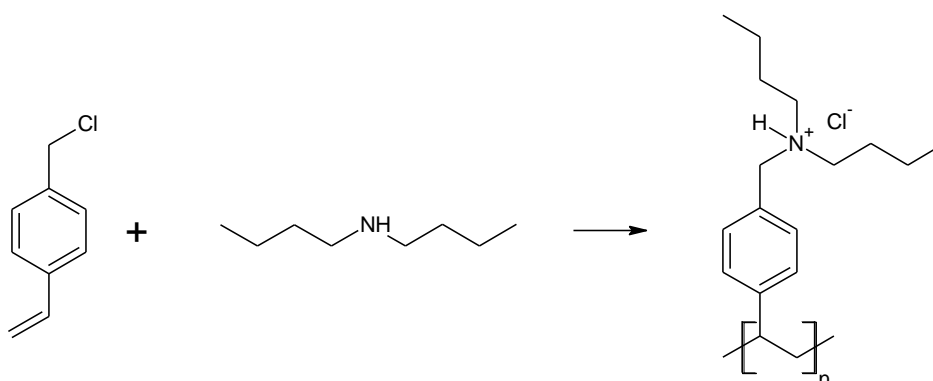


Abbildung 109: IR-Spektren (Totalreflexion) der isolierten Rohprodukte aus der stöchiometrischen Reaktion zwischen VBC und Dibutylamin in Anwesenheit von Diisopropylethylamin (Hünig-Base, HB). IR-Spektrum des isolierten Öls (oberes Spektrum) und des Feststoffes (unteres Spektrum).

Das obere IR-Spektrum zeigt die Schwingungsbanden des aufgereinigten öligen Überstandes. Dabei werden die Schwingungsbanden bei 3086 und 1630  $\text{cm}^{-1}$  den CH- und den C=C-Valenzschwingungen der Vinylgruppe zugeordnet. Die entsprechenden Deformationsschwingungsbanden werden bei den Wellenzahlen 988 und 902  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet. Die Anwesenheit dieser Schwingungsbanden belegt, dass das erhaltende Öl größtenteils aus dem oben gezeigten Monomer besteht (siehe Abbildung 109). Geringe Anteile an entsprechenden Polymeren, welche durch thermisch induzierte Polymerisation entstanden sein könnten sind anhand des IR-Spektrums nicht auszuschließen. Ein klares Indiz für eine Substitutionsreaktion sind die fehlenden Schwingungsbanden des Eduktes VBC, welche durch Kippschwingung der Methylengruppe bei 1264  $\text{cm}^{-1}$  sowie durch die C-Cl Valenzschwingung bei 681  $\text{cm}^{-1}$  hervorgerufen werden. Weitere charakteristische Schwingungsbanden sind den aromatischen und aliphatischen CH-Valenzschwingungen bei 3048, 3020, 3008 und 2995, 2930, 2871, 2861, 2797  $\text{cm}^{-1}$  zuzuordnen. Die aliphatischen Deformationsschwingungsbanden werden bei Wellenzahlen von 1466 und 1457  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet. Die Schwingungsbanden bei 1110, 1095 und 1075  $\text{cm}^{-1}$  sind den CN-Valenzschwingungen zuzuordnen. Zuletzt werden die Schwingungsbanden bei 1509 sowie 845 und 824  $\text{cm}^{-1}$  den C=C-Valenzschwingungen sowie den CH-Deformationsschwingungen des Benzolrings zugeordnet. Das untere IR-Spektrum des isolierten Feststoffes in Abbildung 109 weist neben den sehr intensiven CH-Valenz- und Deformationsschwingungsbanden auch charakteristische Schwingungsbanden auf, welche einer Ammoniumverbindung zugeordnet werden können. Demnach wird eine intensive und verbreiterte Schwingungsbande bei etwa 2793  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet, welche auf die CH-

Valenzschwingungen der zum Stickstoffatom benachbarten Methylengruppen zurückzuführen ist. Darüberhinaus werden die Schwingungsbanden im Wellenzahlbereich zwischen 2700 und 2400  $\text{cm}^{-1}$  verschiedenen NH-Valenzschwingungen des Ammoniumsalzes der Hünig-Base zugeordnet. Anhand der IR-Spektren in Abbildung 109 geht hervor, dass in Anwesenheit von stöchiometrischen Mengen an Hünig-Base es zu keiner Addition von HCl an die Doppelbindung der Vinylgruppe kommt. In Abwesenheit von Hünig-Base kann die entstehende Salzsäure nur von dem Edukt Dibutylamin oder dem umgesetzten Produkt abgefangen werden. Bei der durchgeführten Reaktion bildet sich ein farbloser, gummiartiger Feststoff, welcher in keinem gängigen Lösungsmittel aufgelöst werden kann. Die vermutete Reaktion ist in dem Reaktionsschema 18 dargestellt.



Reaktionsschema 18: Umsetzung von VBC mit Dibutylamin in Abwesenheit von Diisopropylethylamin (Hünig-Base, HB).

Hierbei wird von einer kationischen Polymerisation durch die entstehende Salzsäure ausgegangen. Das aufgenommene IR-Spektrum scheint eine Polymerisation zu bestätigen (siehe Abbildung 110).

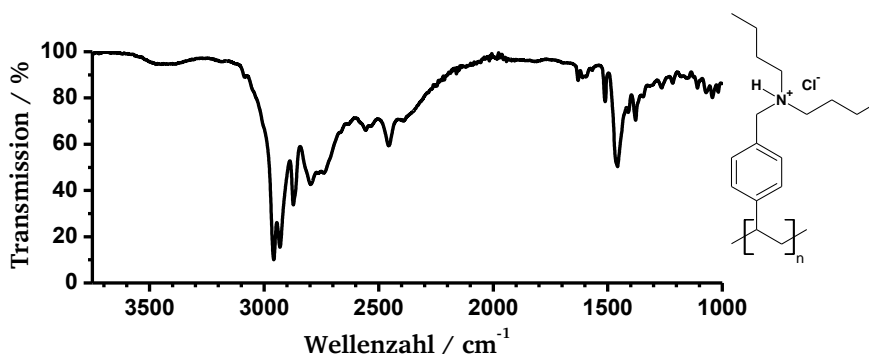
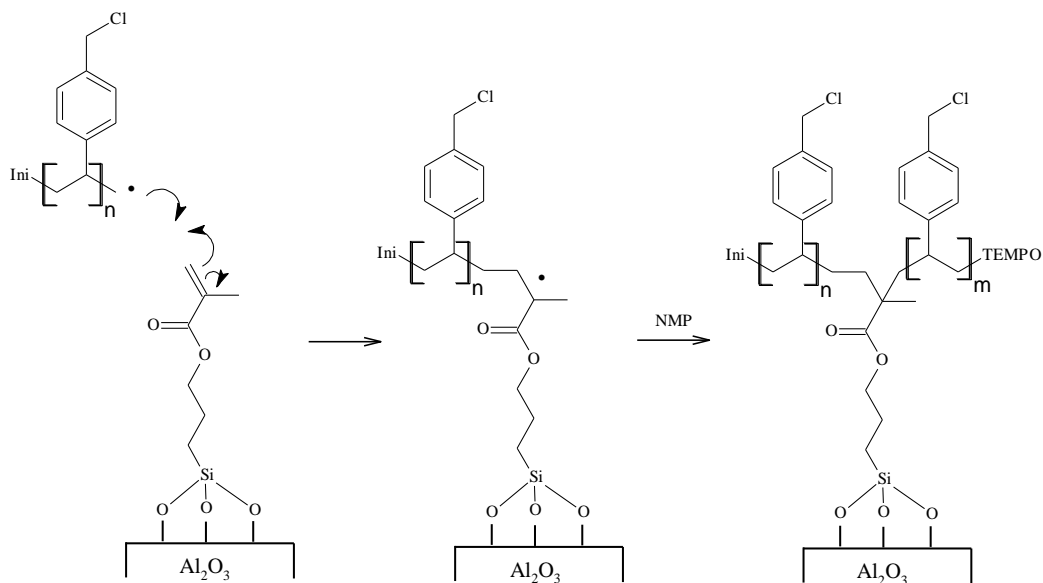


Abbildung 110: IR-Spektrum des erhaltenen, gummiartigen Feststoffs aus der stöchiometrischen Reaktion zwischen VBC und Dibutylamin in Abwesenheit von Diisopropylethylamin (Hünig-Base, HB).

Das IR-Spektrum wird dabei durch die aliphatischen CH-Valenz- und Deformationsschwingungen der Alkylreste dominiert. Die aromatischen CH-Valenzschwingungen sind lediglich als schwache Schulter im Wellenzahlenbereich zwischen 3050 und 3000  $\text{cm}^{-1}$  erkennbar. Allerdings sind die typischen Schwingungsbanden des substituierten Benzolrings bei 1511 (C=C-Valenzschwingung) sowie 857 und 825  $\text{cm}^{-1}$  (CH-Deformationsschwingungen) zwar relativ schwach, aber deutlich vorhanden. Inwieweit substöchiometrische Mengen an Hünig-Base zu einer intramolekularen Addition von HCl oder sogar zu einer kationischen

Polymerisation führen kann hierbei nicht abschließend geklärt werden. Eine weitere Ursache für den geringen Funktionalisierungsgrad der Porenoberfläche der ALOX-Membranen könnte eine Passivierung der Aminogruppen des APTMS sein. Durch die entstehende Salzsäure werden diese in das entsprechende Ammoniumchlorid überführt und verlieren somit die nukleophilen Eigenschaften.

Um den Einfluss der entstehenden Salzsäure auszuschließen wird eine Anbindung an das zuvor immobilisierte 3-(Methacryloyloxy)propyltrimethoxysilan (MAPTMS) untersucht. Die vorgesehene Reaktion ist in dem Reaktionsschema 19 dargestellt.



Reaktionsschema 19: Vermutete Anbindung von pVBC-Ketten durch eine Integration der Vinylgruppe des immobilisierten MAPTMS während der NMP ("grafting through"-Anbindungsmethode).

Hierbei erfolgt die Anbindung der wachsenden Polymerkette durch polymerisierbare Doppelbindung des immobilisierten Silans. Die Immobilisierung des Silans erfolgt für 48 h bei Raumtemperatur in Anwesenheit des Inhibitors 4-*tert*-Butylbrenzcatechin. In Abbildung 111 sind die REM-Aufnahmen der internen Porenoberfläche, die Kontaktwinkel gegenüber Wasser einer pVBC funktionalisierten ALOX-Membran vor (pVBC) und nach der Derivatisierung mit 1-Methylimidazol (pVBC-MeImCl) sowie das NIR-Spektrum der pVBC-MeImCl funktionalisierten ALOX-Membran dargestellt.

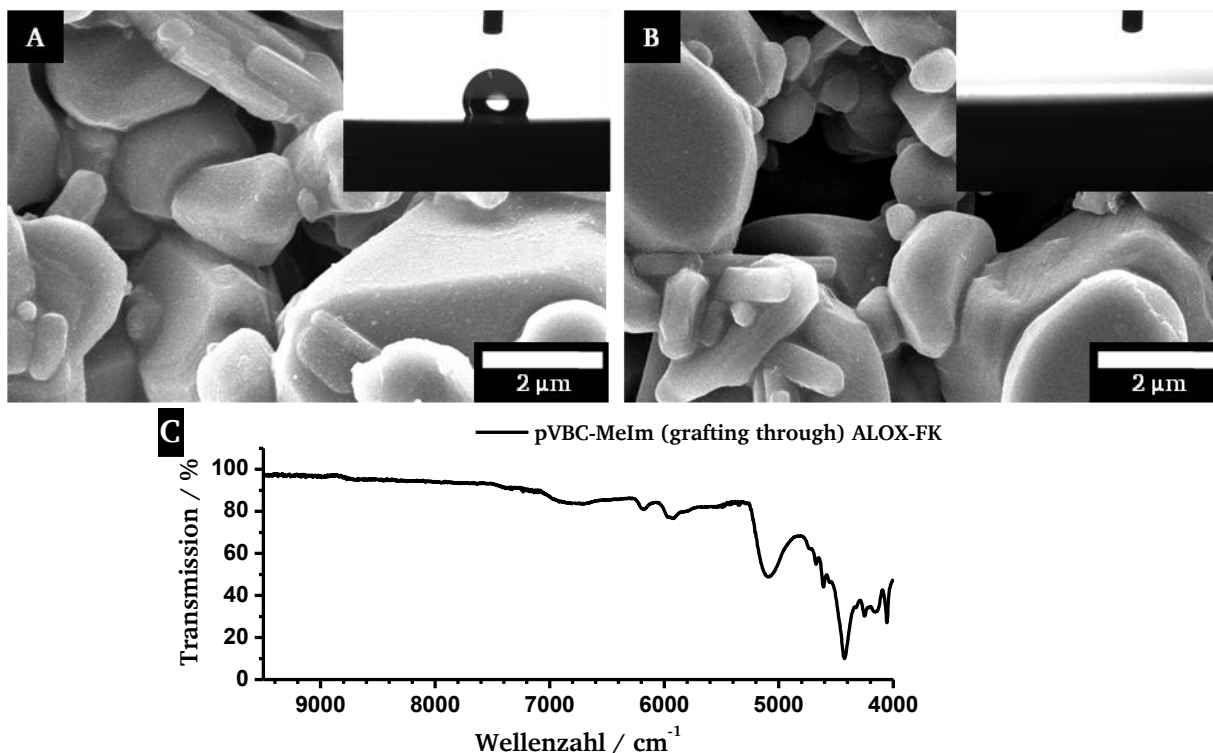


Abbildung 111: REM-Aufnahme und Kontaktwinkel gegenüber Wasser der externen Porenoberfläche einer pVBC (A) und einer pVBC-MeImCl funktionalisierten ALOX-Membran (B). NIR-Spektrum (Ulbrichtkugel) einer pVBC-MeImCl funktionalisierten ALOX-Membran (C).

Die REM-Aufnahmen zeigen im Falle der pVBC (siehe Abbildung 111.A) und der pVBC-MeImCl (siehe Abbildung 111.B) funktionalisierten ALOX-Membranen keinen erkennbaren Polymerfilm. Der Kontaktwinkel gegenüber Wasser von 118 ° der pVBC funktionalisierten ALOX-Membran ist im Vergleich zur pVBC funktionalisierten ALOX-Membran aus Abbildung 108.A leicht erhöht. Nach der Umsetzung mit 1-Methylimidazol weist die ALOX-Membran einen stark hydrophilen Oberflächencharakter auf (siehe Abbildung 111.B). Die Schwingungsbanden in dem NIR-Spektrum der pVBC-MeImCl funktionalisierten ALOX-Membran sind im Vergleich zur pVBC-MeImCl funktionalisierten ALOX-Membran aus Abbildung 105 intensiver ausgeprägt. So sind die Schwingungsbanden bei 4674 und 4609  $\text{cm}^{-1}$ , welche auf eine Kombination aus aromatischen Valenz- und Deformationsschwingungen zurückzuführen sind, klar zu erkennen. Desweiteren treten die Schwingungsbanden der Kombinationen der aliphatischen Valenz- und Deformationsschwingungen bei 4252 und 4161  $\text{cm}^{-1}$  ebenfalls stärker in Erscheinung. Der gemessene Kontaktwinkel gegenüber Wasser und das NIR-Spektrum weisen somit auf einen vorhandenen Polymerfilm hin. Das Signal-Rausch-Verhältnis des NIR-Spektrums ist im Vergleich zur pVBC-1MeImCl funktionalisierten ALOX-Membran aus Abbildung 108.C erhöht. Dies ist ein Indiz für eine quantitativ bessere Anbindung der pVBC-Ketten. Insgesamt sind die Funktionalisierungsgrade der Porenoberflächen jedoch als gering anzusehen.

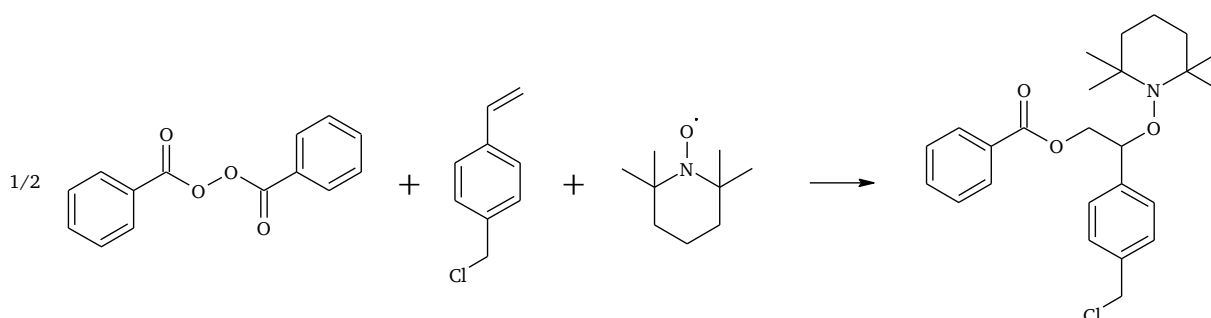
Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass eine Anbindung von pVBC an ALOX-Membranen mittels der "grafting through" Methode nur bedingt für eine starke Funktionalisierung mit kationischen Polymeren geeignet ist. In Bezug auf eine höhere Dichte von angebundenen Polymerketten wird im folgenden Kapitel die "grafting-from"-Anbindungsmethode untersucht.

---

#### 4.4.2 Anbindung von Poly-1-vinylbenzyl-3-methylimidazoliumchlorid mittels der "grafting from"-Methode

---

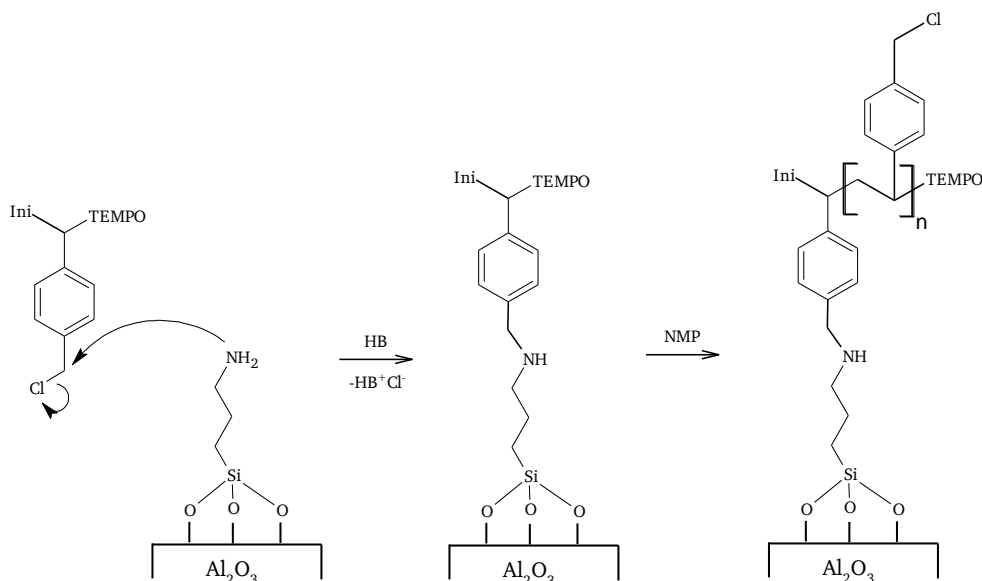
Die Anbindung von kationischen Polymeren anhand der "grafting-from"-Methode erfolgt in diesem Kapitel über eine oberflächeninduzierte, radikalische Polymerisation. Als Polymerisationsmethoden werden die NMP und die ATRP untersucht (siehe Kap. 3.4). Für oberflächeninduzierte Polymerisationen müssen zunächst Initiatoren auf der Porenoberfläche der ALOX-Membran immobilisiert werden. Im Falle der NMP wird zunächst ein entsprechendes Alkoxyamin synthetisiert (siehe Reaktionsschema 20). Dazu werden Dibenzoylperoxid und TEMPO in VBC gelöst und für 18 Stunden bei 80 °C umgesetzt.



Reaktionsschema 20: Bildung des eingesetzten Alkoxyamins durch eine Reaktion zwischen Dibenzoylperoxid, VBC und TEMPO.

Das erhaltene Alkoxyamin wird anschließend in Anwesenheit von Hünig-Base an eine APTMS vorfunktionalisierte ALOX-Membran angebinden. Der Nachweis der Anbindung erfolgt über NIR-Spektroskopie und Kontaktwinkelmessungen gegenüber Wasser (siehe Kap. 5.3.2). Im nächsten Schritt erfolgt die oberflächeninduzierte NMP von VBC. Die vorgesehenen Reaktionsschritte sind in dem Reaktionsschema 21 dargestellt.





Reaktionsschema 21: Vermutete Anbindung des Alkoxyamins aus Reaktionsschema 19 durch eine Substitutionsreaktion zwischen der Chlorogruppe des Alkoxyamins und der Aminogruppe des immobilisierten APTMS sowie die folgende oberflächeninduzierte NMP ("grafting from"-Anbindungsmethode).

In Abbildung 112 sind die REM-Aufnahmen der internen Porenoberfläche und die Kontaktwinkel gegenüber Wasser der pVBC ALOX-Membran vor (pVBC, vgl. Abbildung 111.A) und nach (pVBC-MeImCl, vgl. Abbildung 111.B) der Derivatisierung mit 1-Methylimidazol sowie das NIR-Spektrum einer pVBC-MeImCl funktionalisierten ALOX-Membran dargestellt.

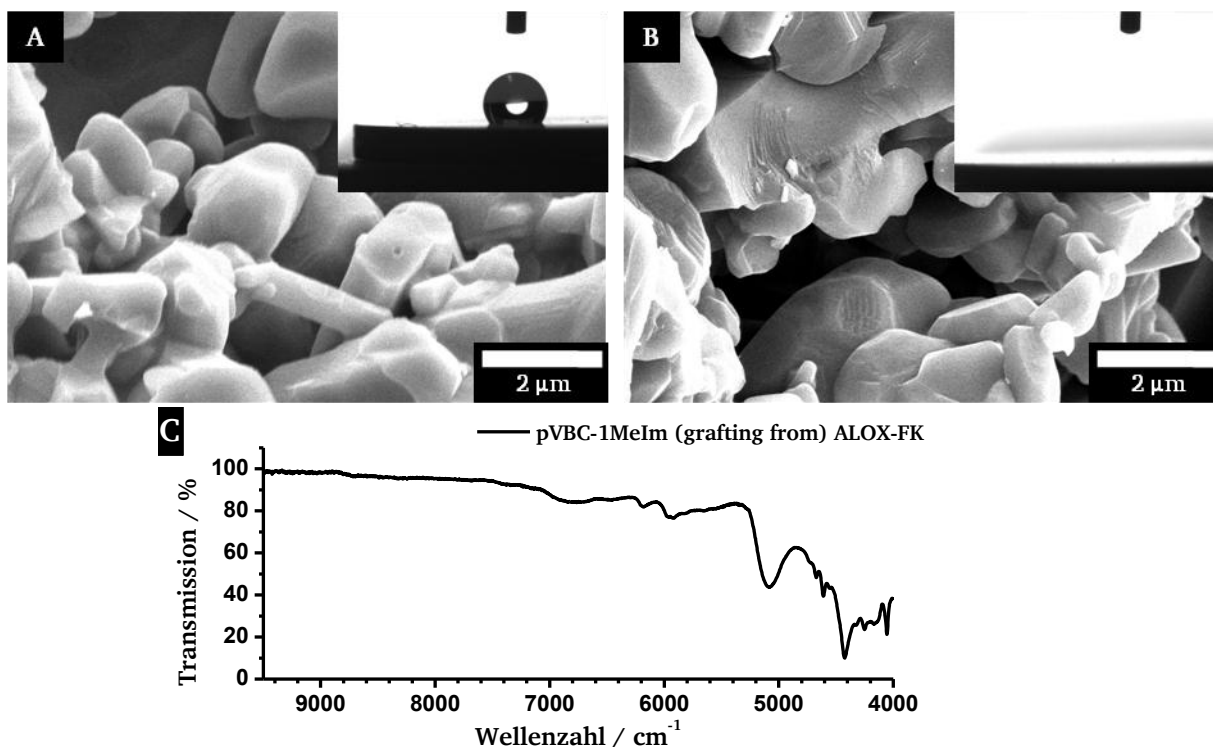
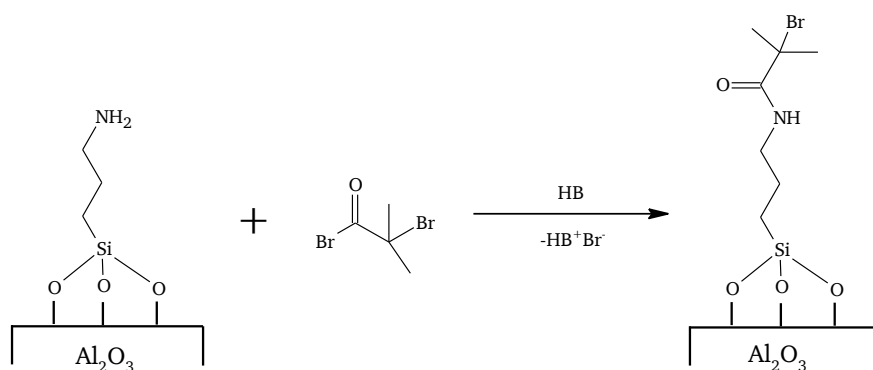


Abbildung 112: REM-Aufnahme und Kontaktwinkel gegenüber Wasser der externen Porenoberfläche einer pVBC (A) und einer pVBC-MeImCl funktionalisierten ALOX-Membran (B). NIR-Spektrum (Ulbrichtkugel) einer pVBC-MeImCl funktionalisierten ALOX-Membran (C).

Die REM-Aufnahmen der pVBC und der pVBC-1MeImCl funktionalisierten ALOX-Membranen weisen keinen erkennbaren Polymerfilm auf. Der Kontaktwinkel gegenüber Wasser der pVBC funktionalisierten ALOX-Membran beträgt 124 ° und ist somit im Vergleich zu den ALOX-Membranen, welche mittels den beiden verschiedenen "grafting-through"-Anbindungsmethoden funktionalisiert wurden (vgl. Abbildung 108.A, Kap. 4.4.1), leicht erhöht. Das NIR-Spektrum der pVBC-MeImCl funktionalisierten ALOX-Membran ist nahezu deckungsgleich mit dem NIR-Spektrum der pVBC-MeImCl funktionalisierten ALOX-Membran aus Abbildung 108.C in Kapitel 4.4.1. Aufgrund des höheren Kontaktwinkel gegenüber Wassers der pVBC funktionalisierten ALOX-Membran und des minimal verbesserten Signal-Rausch-Verhältnis des NIR-Spektrums der pVBC-ImCl funktionalisierten ALOX-Membran kann jedoch von einem leicht erhöhten Funktionalisierungsgrad der Porenoberfläche ausgegangen werden.

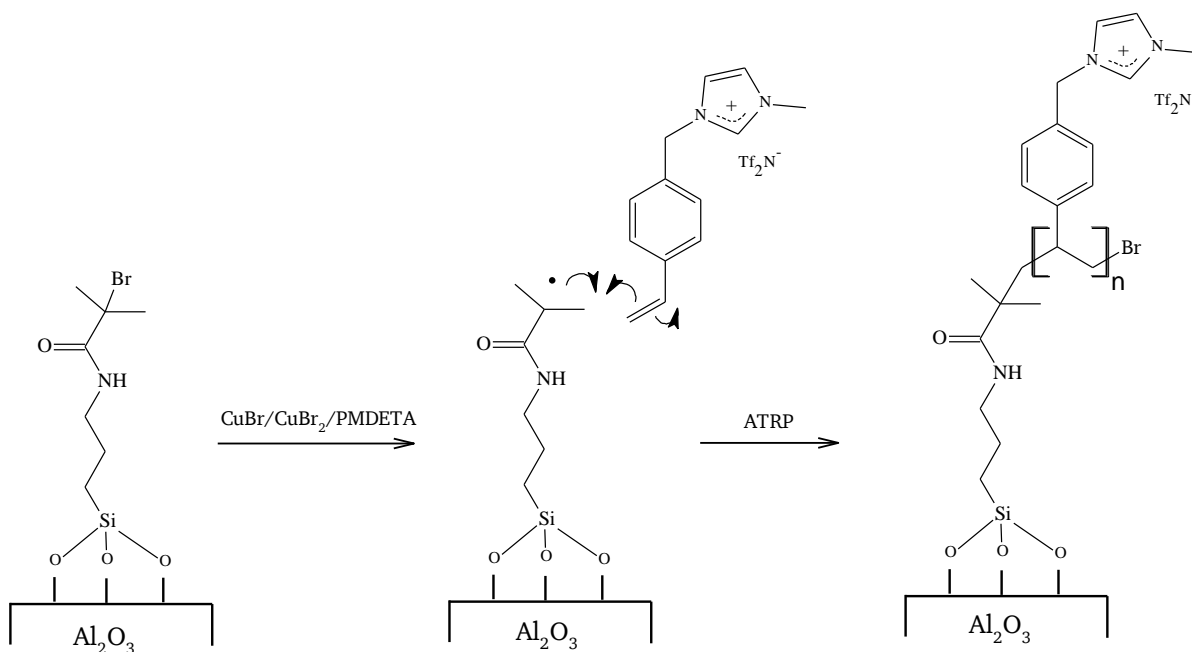
Im Folgenden wird die oberflächeninduzierte ATRP eines kationischen Monomers an die Porenoberfläche von ALOX-Membranen untersucht. Eine oberflächeninduzierte Polymerisation von VBC ist mittels ATRP nicht möglich, da dieses als Halogenalkan auch gleichzeitig als Initiator fungiert (siehe Kap. 3.4). Daher muss das monomere VBC vor der Polymerisation entsprechend mit 1-Methylimidazol zu dem kationischen Monomer 1-Vinylbenzyl-3-methylimidazoliumchlorid derivatisiert werden (siehe Reaktionsschema 14, Kap. 4.4). Koordinierende Anionen wie Chlorid vermindern die Effektivität des aktivierenden Kupferkomplexes in Bezug auf die ATRP. Ein Halogenaustausch durch Ligandensubstitution der Kupferkomplexe  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{Br})(\text{PMDETA})]$  bzw.  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Br})_2(\text{PMDETA})]$  wäre aufgrund des überschüssigen Chlorid anzunehmen, wodurch die entsprechenden  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{Cl})(\text{PMDETA})]$  bzw.  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Cl})_2(\text{PMDETA})]$ -Komplexe gebildet werden. Dies hat zur Folge, dass die aktive Spezies durch die Übertragung eines Chlorradikals, anstelle eines Bromradikals, in die entsprechende schlafende Spezies überführt wird (siehe Reaktionsschema 3, Kap. 3.4).<sup>[282]</sup> Daher wird vor der Polymerisation ein Anionenaustausch von Chlorid mit Bis(trifluormethansulfonyl)imid durchgeführt (siehe Reaktionsschema 14, Kap. 4.4). Die Immobilisierung des Initiators erfolgt anhand einer Umsetzung einer APTMS vorfunktionalisierten ALOX-Membran mit 2-Bromo-2-methylpropionylbromid (EiBB). Die Reaktion ist in dem Reaktionsschema 22 dargestellt.



Reaktionsschema 22: Umsetzung des immobilisierten APTES mit 2-Bromo-2-methylpropionylbromid (BiBB).

Die erfolgreiche Anbindung von 2-Bromo-2-methylpropionylbromid (BiBB) wird durch NIR-Spektroskopie und Kontaktwinkelmessungen gegenüber Wasser bestätigt (siehe Kap. 5.3.5). Als Lösungsmittel für die Polymerisation wird DMSO verwendet. Die ATRP von VBC-MeImTf<sub>2</sub>N erfolgt mit Hilfe des Aktivators  $\text{Cu}(\text{I})\text{Br}$ , des Chelatliganden N,N,N',N'',N''-Pentamethyl-

diethylentriamin (PMDETA) sowie einer geringen Menge eines zusätzlichen Desaktivators  $\text{Cu(II)Br}_2$ . Der zugegebene Desaktivator ist notwendig, um die Konzentration des  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Br})_2(\text{PMDETA})]$ -Komplexes an der Porenoberfläche der ALOX-Membran konstant zu halten. Der sich bildende  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Br})_2(\text{PMDETA})]$ -Komplex würde ohne zugegebenen Desaktivator von der Porenoberfläche in die Lösung diffundieren. Dadurch käme es zu einer drastischen Verringerung der Desaktivatorkonzentration an der Porenoberfläche der ALOX-Membran und die Polymerisation würde ihren lebenden Charakter verlieren. Mit dem zusätzlich zugegebenen  $\text{CuBr}_2$  und dem sich daraus bildenden  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Br})_2(\text{PMDETA})]$ -Komplex wird ein Minimum der Konzentration des Desaktivators in der Lösung festgelegt. Darüberhinaus werden geringe Mengen eines Opferinitiators (Ethyl-2-bromo-2-methylpropionat) dem Reaktionsgemisch hinzugegeben. Die vorgesehene Reaktion ist in dem Reaktionsschema 23 dargestellt.



Reaktionsschema 23: Anbindung von pVBC-MeImTf<sub>2</sub>N-Ketten durch eine oberflächeninduzierte ATRP ("grafting from"-Anbindungsmethode).

In DMSO ist die Polymerisationsrate etwas erniedrigt, weshalb die Reaktionstemperatur auf 110 °C erhöht wird.<sup>[283]</sup> Nach der Polymerisation erfolgt ein Anionenaustausch von Bis(trifluormethansulfonyl)imid mit Chlorid per Diffusion.

In Abbildung 113 sind die REM-Aufnahmen der externen Porenoberflächen einer pVBC-MeImTf<sub>2</sub>N funktionalisierten ALOX-Membran vor (siehe Abbildung 113.A) und nach (siehe Abbildung 113.B) einer Behandlung mit 1 molarer NaCl-Lösung, die Kontaktwinkel gegenüber Wasser und die NIR-Spektren einer pVBC-MeImTf<sub>2</sub>N sowie einer pVBC-MeImCl funktionalisierten ALOX-Membran gezeigt.

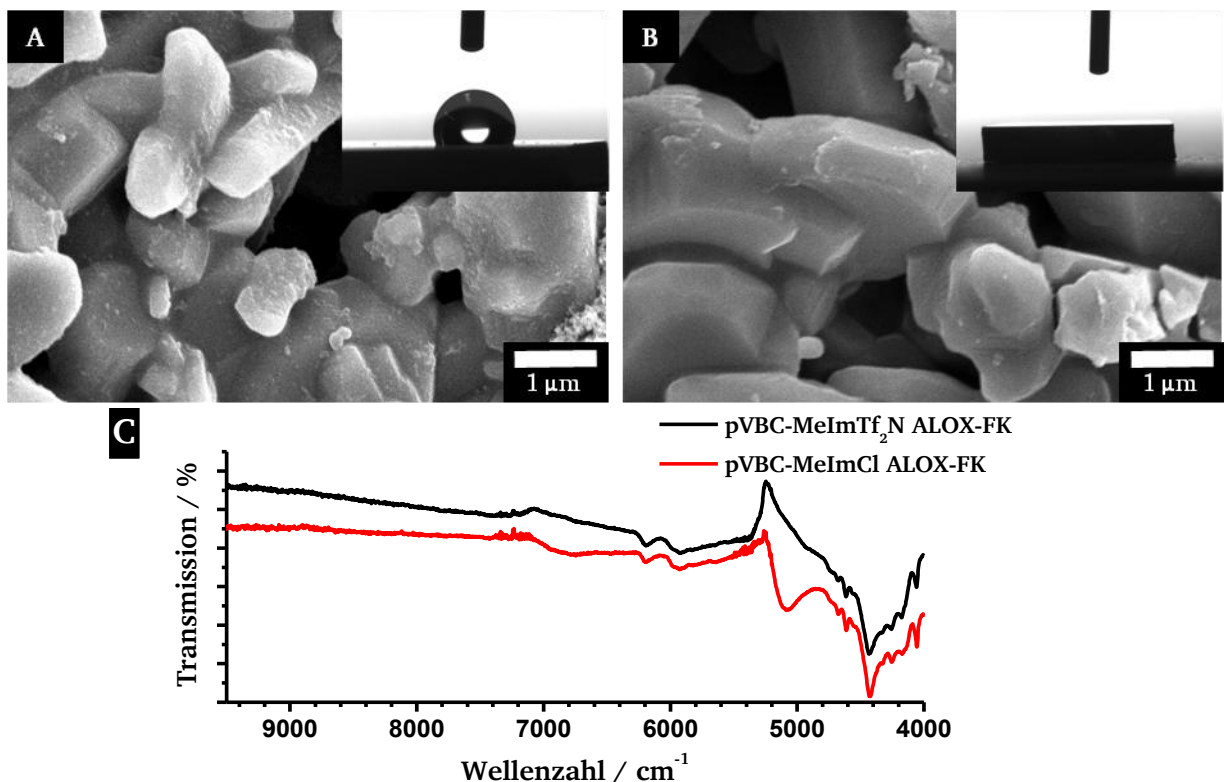


Abbildung 113: REM-Aufnahme und Kontaktwinkel gegenüber Wasser der externen Porenoberfläche einer pVBC-MeImTf<sub>2</sub>N (A) und einer pVBC-MeImCl funktionalisierten ALOX-Membran (B). NIR-Spektrum (Ulbrichtkugel) einer pVBC-MeImTf<sub>2</sub>N (schwarze Spektrum) und einer pVBC-MeImCl (rotes Spektrum) funktionalisierten ALOX-Membran (C).

Die REM-Aufnahmen weisen sowohl vor (siehe Abbildung 113.A) als auch nach dem Anionenaustausch (siehe Abbildung 113.B) keinen erkennbaren Polymerfilm auf. Die Kontaktwinkel gegenüber Wasser ändern sich durch den Anionenaustausch von Bis(trifluormethansulfonyl)imid mit Chlorid allerdings enorm. Während die pVBC-MeImTf<sub>2</sub>N funktionalisierte ALOX-Membran mit einem Kontaktwinkel gegenüber Wasser von 114,4° einen hydrophoben Oberflächencharakter aufweist (siehe Abbildung 113.A), weist die pVBC-MeImCl funktionalisierte ALOX-Membran nach der Umsetzung mit einer 1 molarer NaCl-Lösung eine stark hydrophile Oberfläche auf (siehe Abbildung 113.B). Die NIR-Spektren sind abgesehen von der breiten Schwingungsbande im Falle der pVBC-MeImCl funktionalisierten ALOX-Membran bei 5084 cm<sup>-1</sup>, welche gebundenem Wasser zugeordnet werden kann, annähernd deckungsgleich.

Trotz des sehr geringen Funktionalisierungsgrades der Porenoberfläche bzw. eines geringen Anteils an angebundenen Polymeren wird eine elektrodialytische Messung durchgeführt (siehe Abbildung 114). Die Messung ist in drei Abschnitte unterteilt. Während des ersten Abschnittes werden beide Elektrodialyskammern mit einer 150 mM Argininlösung gefüllt und eine Spannung von 20 Volt angelegt. In dem zweiten Abschnitt der Messung wird die Akzeptorkammerlösung (150 mM Argininlösung) erneuert und die Donorkammerlösung durch eine frische 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäurelösung ersetzt. Die angelegte Spannung beträgt im zweiten Abschnitt 20 Volt. In dem dritten Abschnitt der Messung wird die angelegte Spannung auf 40 Volt erhöht.

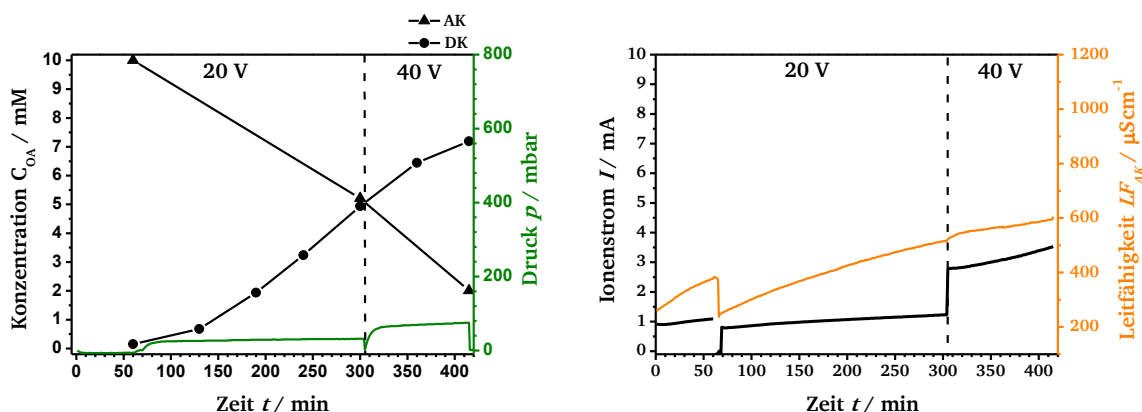


Abbildung 114: Elektrodialytische Messung einer pVBC-MeImCl funktionalisierten ALOX-Membran. Auftragung der Oleationenkonzentration und des Druckes in der DK gegen die Messzeit (links). Auftragung des Ionenstroms sowie der Leitfähigkeit der Akzeptorkammerlösung gegen die Messzeit (rechts). Mit 150 mM Argininlösung als AK-Lösung und 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäurelösung als DK-Lösung sowie einer angelegten Spannung von 20 Volt (erste Abschnitt) und 40 Volt (zweite Abschnitt).

Der erste Abschnitt der Messung wird in Kapitel 4.4.4 genauer diskutiert. In den ersten 30 Minuten des zweiten Abschnittes steigt die Oleationenkonzentration in der Akzeptorkammer schwächer an als im weiteren Verlauf des zweiten Abschnittes. Dies ist auf den anfänglich dominierenden EOF zurückzuführen (siehe Abbildung 36, Kap. 4.2.3). Im Zeitintervall zwischen der 130. und der 300. Minute beträgt die Teilchenstromdichte der Oleationen  $96 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  und ist damit im Vergleich zu einer unmodifizierten ALOX-Membran um 3 % erhöht (vgl. Abbildung 61, Kap. 4.3.1). Zu Beginn des zweiten Abschnittes der Messung steigt der Druck in der Donorkammer innerhalb der ersten 30 Minuten auf 26 mbar an. Der Verlauf der Druckkurve weist eine kleine Stufe auf, welcher auf einen Anionenaustausch von Chlorid und Oleationen sowie auf einen Austausch der Akzeptorkammerlösung zurückzuführen ist. Im zweiten Abschnitt der Messung wird nach Zugabe der Ölsäurelösung ein einsetzender EOF in Richtung Donorkammer sowie ein Rückflussschritt bei 16 mbar beobachtet. Dies belegt indirekt eine Umpolung des Oberflächenpotentials durch die Adsorption überschüssiger Oleationen (siehe Abbildung 85, Kap. 4.3.6). Der Anstieg der Leitfähigkeit in der Akzeptorkammer ist hierbei auf die zusätzlichen Oleationen aus der Donorkammer sowie auf Chloridionen durch einen Anionenaustausch zurückzuführen. Der Ionenstrom steigt dementsprechend ebenfalls leicht an. Die Oleationenkonzentration im dritten Abschnitt der Messung verläuft aufgrund der Verarmung an Oleationen leicht asymptotisch, weshalb in diesem Zeitintervall keine Teilchenstromdichte bestimmt wird. Der Druck in der Donorkammer bleibt nach Überschreitung des Rückflussschrittes bei 57 mbar annähernd konstant und steigt im weiteren Verlauf der Messung nur leicht an. Der leichte Anstieg ist auf eine allmählich fortschreitende Adsorption von überschüssigen Oleationen zurückzuführen. Die absolute Oleationenkonzentration ist aufgrund dieser Adsorption am Ende der elektrodialytischen Messung etwas zu niedrig. Im zweiten Abschnitt der Messung wird die Leitfähigkeitsmessung durch den hohen Ionenstrom gestört. Der Ionenstrom steigt hierbei im Vergleich zum ersten Abschnitt etwas stärker an. Diese Beobachtung ist auf die Verarmung an Oleationen- und der damit verbundenen Erhöhung der Hydroxidionenkonzentration (Erhöhung des pH-Wertes) in der Donorkammer zurückzuführen (siehe Abbildung 14, Kap. 4.1 und vgl. Abbildung 61, Kap. 4.3.1).



In Bezug auf eine etwaige Ablösung bzw. chemische Zersetzung der pVBC-MeImCl-Ketten werden im Anschluss an die elektrodialytischen Messungen NIR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt (siehe Abbildung 115).

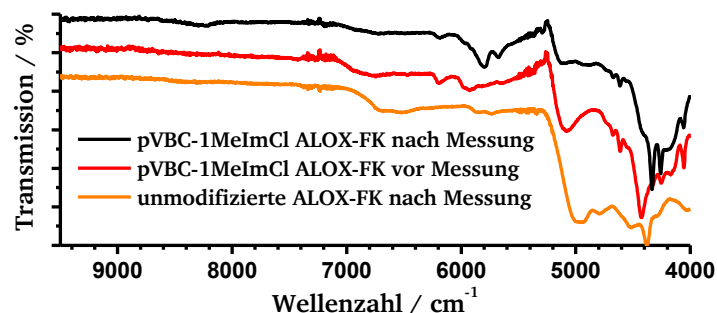


Abbildung 115: NIR-Spektrum (Ulbrichtkugel) einer pVBC-MeImCl funktionalisierten ALOX-Membran vor (rotes Spektrum) und nach (schwarzes Spektrum) sowie einer unmodifizierten ALOX-Membran (orangeses Spektrum) nach den elektrodialytischen Messungen.

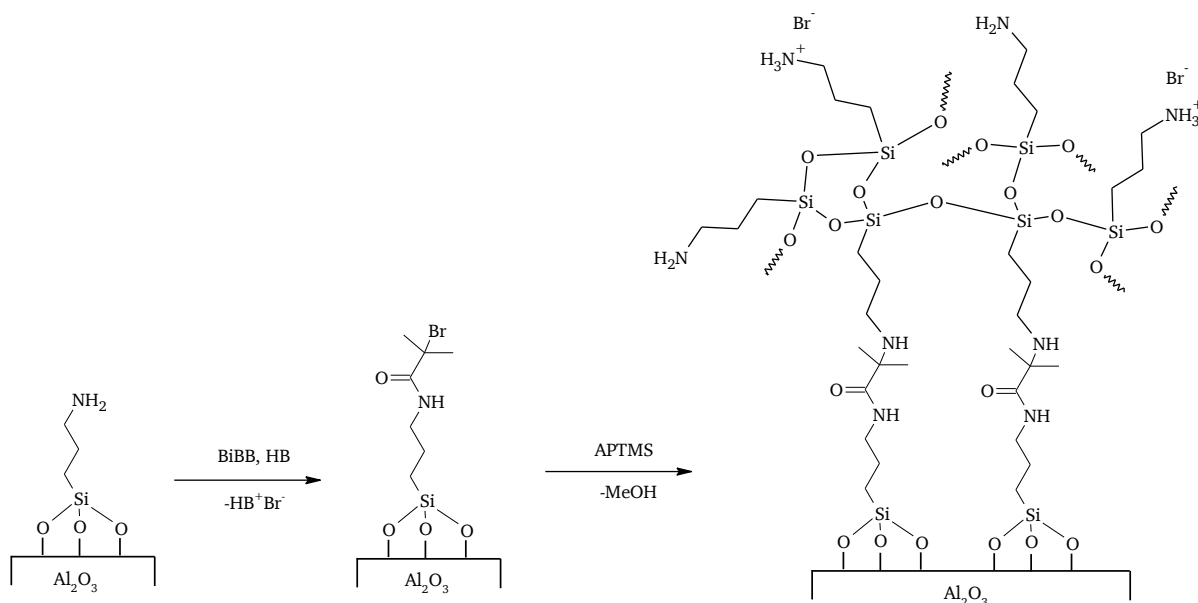
Das NIR-Spektrum weist vor (siehe Abbildung 115, rotes Spektrum) und nach (siehe Abbildung 115, schwarzes Spektrum) der elektrodialytischen Messung deutliche Unterschiede auf. Sowohl die unmodifizierte (siehe Abbildung 115, orangeses Spektrum) als auch die pVBC-MeImCl funktionalisierte ALOX-Membran werden nach der elektrodialytischen Messung lediglich mit entsalztem Wasser behandelt, um eine unterschiedlich starke Adsorption von Oleationen zu untersuchen. Die dominanten Schwingungsbanden bei 5803 und 5673  $\text{cm}^{-1}$  sowie bei 4334 und 4259  $\text{cm}^{-1}$  werden erneut den ersten Obertönen der CH-Valenzschwingungen sowie den Kombinationen aus CH-Valenz- und Deformationsschwingungen dem aliphatischen Rest der Oleationen zugeordnet. Die NIR-Schwingungsbande des adsorbierten Wassers bei 5084  $\text{cm}^{-1}$  sind im Falle der pVBC-MeImCl funktionalisierten ALOX-Membran in Relation wesentlich weniger intensiv (siehe Abbildung 115, schwarzes Spektrum). Diese Beobachtung belegt eine starke Adsorption von Oleationen an die Porenoberfläche der pVBC-MeImCl funktionalisierten ALOX-Membran. Im Gegensatz dazu weist eine unmodifizierte ALOX-Membran nach einer analogen elektrodialytischen Messung eine relativ schwache Adsorption von Oleationen auf (siehe Abbildung 115, orangeses Spektrum).

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass eine pVBC-MeImCl funktionalisierte ALOX-Membran einen gewissen Funktionalisierungsgrad der Porenoberfläche aufweist, welcher anhand NIR-Spektroskopie und Kontaktwinkelmessungen eindeutig nachgewiesen werden kann. Allerdings weisen die elektrodialytischen sowie thermogravimetrischen Messungen (siehe Abbildung 124, Kap. 4.4.4) keinen signifikanten Unterschied zu einer unmodifizierten ALOX-Membran auf. Daher ist davon auszugehen, dass die Funktionalisierung bezüglich der externen und internen Porenoberfläche unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Dementsprechend weist die externe Porenoberfläche anhand der NIR-spektroskopischen Untersuchung einen höheren Funktionalisierungsgrad auf, während die interne Porenoberfläche aufgrund der elektrodialytischen und thermogravimetrischen Messungen scheinbar keine signifikante Funktionalisierung aufzuweisen scheint. Sehr wahrscheinlich spielen diffusionskontrollierte Prozesse während der Polymerisation eine wichtige Rolle. Desweiteren ist die Porengröße zu groß, sodass kein signifikanter Einfluss der

Oberflächenbeschichtung auf die elektrodialytischen Eigenschaften der ALOX-Membran auszumachen ist. Inwieweit polykationische pVBC-1MeImCl-Ketten durch das angelegte elektrische Feld abgelöst werden könnten bleibt fraglich. Allerdings ist die charakteristische Schwingungsbande bei  $4057\text{ cm}^{-1}$ , welche auf einer Kombination aus einer CH-Valenzschwingung und der  $\text{CH}_2$ -Pendelschwingung der Methylengruppe, welche zu dem Benzolring benachbart ist, zurückzuführen ist, noch deutlich erkennbar. Um diese potentiellen Problematiken zu umgehen, werden im folgenden Kapitel bereits zuvor in Lösung synthetisierten pVBC-Ketten anhand einer "grafting to"-Anbindungsmethode mehrfach an die Porenoberfläche der ALOX-Membranen verankert.

#### 4.4.3 Anbindung von Polyvinylbenzylchlorid mittels der "grafting to"-Methode und anschließender Derivatisierung

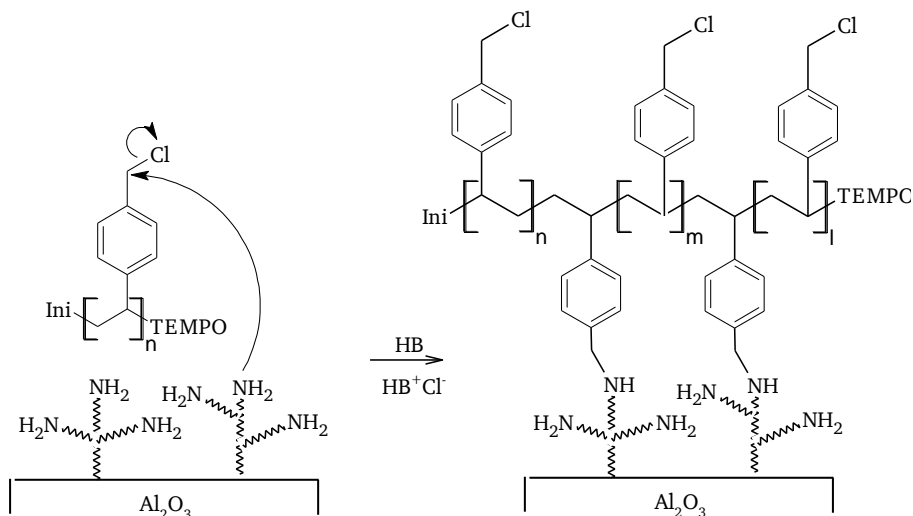
Das folgende Kapitel befasst sich mit der "grafting-to"-Anbindungsmethode, mit welcher die pVBC-Ketten nach der Polymerisation an die Porenoberfläche verankert werden. Dazu wird zusätzlich die Ankergruppendichte (primäre Aminogruppen) der APTMS funktionalisierten ALOX-Membran, anhand einer Umsetzung mit 2-Bromo-2-methylpropionylbromid (BiBB) und eines zweiten Silanisierungsschrittes mit APTMS, vervielfältigt. Das Reaktionsschema 24 zeigt den Beschichtungsprozess.



Reaktionsschema 24: Umsetzung einer APTMS funktionalisierten ALOX-Membran mit BiBB sowie eine anschließende zweite Silanisierung mit APTMS.

Die während des zweiten Silanisierungsschrittes freigesetzte Bromwasserstoffsäure wird teilweise von den überschüssigen Aminogruppen abgefangen und katalysiert die Kondensation der Methoxygruppen. Die anzubindenden pVBC-Ketten werden mittels NMP des Monomers VBC synthetisiert (siehe Kap. 5.3.11). Das erhaltene Polymer wird anhand Gel-Permeations-Chromatographie charakterisiert (siehe Anhang V). Die mittlere Molmasse  $M_n$  beträgt demnach  $9872\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Diese Molmasse entspricht einer Polymerkette mit 65 VBC-Monomereinheiten. Der Polydispersitätsindex beträgt 1.71. Die Anbindung erfolgt in

Anwesenheit von Hünig-Base in Toluol über 24 h bei 95 °C. Die vermutete Anbindungsreaktion ist in Reaktionsschema 25 dargestellt.



Reaktionsschema 25: Anbindung des pVBCs durch eine Substitutionsreaktion zwischen den Chlorgruppen des pVBCs und den Aminogruppen des immobilisierten APTMS-Polykondensats.

Die REM-Aufnahmen der externen und internen Porenoberfläche, die Kontaktwinkel gegenüber Wasser sowie das NIR-Spektrum einer pVBC funktionalisierten ALOX-Membran, welche durch einen zweiten Silanisierungsschritt vorfunktionalisiert wurde, sind in Abbildung 116 dargestellt.

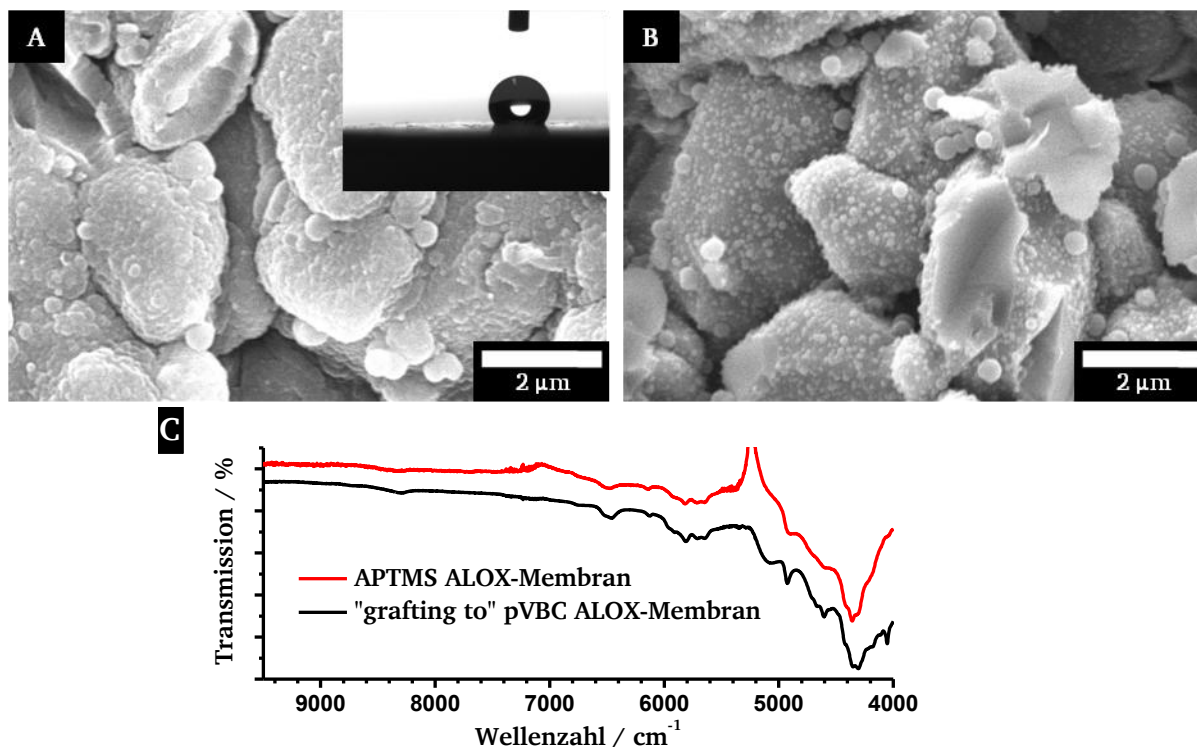


Abbildung 116: REM-Aufnahme und Kontaktwinkel gegenüber Wasser der externen Porenoberfläche (A) und REM-Aufnahme der internen Porenoberfläche (B) einer pVBC funktionalisierten ALOX-Membran. NIR-Spektrum (Ulbrichtkugel) einer APTMS funktionalisierten (rotes Spektrum) und einer pVBC (schwarzes Spektrum) funktionalisierten ALOX-Membran (C).

---

Die REM-Aufnahmen zeigen sowohl auf der externen (siehe Abbildung 116.A) als auch auf der internen Porenoberfläche (siehe Abbildung 116.B) eine deutlich erkennbare Polymerbeschichtung. Diese ist insgesamt sehr heterogen und weist überwiegend sphärische Partikel auf, welche in dem Film verankert zu sein scheinen, da diese durch die verschiedenen Reinigungsschritte offensichtlich nicht entfernt werden. Diese Morphologie ist auf die hochkondensierten Silane zurückzuführen (APTMS-Polykondensat).<sup>[284,285]</sup> Die anschließende Anbindung des pVBC bewirkt keine erkennbare Änderung der Morphologie des Polymerfilms. Allerdings weist die Porenoberfläche durch die anschließende Anbindung von pVBC-Ketten einen deutlich hydrophoben Charakter auf (siehe Abbildung 116.A). Das NIR-Spektrum weist im Vergleich zur APTMS-BIBB-APTMS vorfunktionalisierten ALOX-Membran (siehe Abbildung 116.C, rotes Spektrum) zusätzliche Schwingungsbanden auf. So wird die Schwingungsbande bei  $6471\text{ cm}^{-1}$  dem ersten Oberton der NH-Valenzschwingung von primären bzw. sekundären Aminogruppen zugeordnet. Diese Schwingungsbande tritt nach der Anbindung der pVBC-Ketten etwas stärker in Erscheinung. Desweiteren treten bei den Wellenzahlen 4608, 4318 und  $4053\text{ cm}^{-1}$  charakteristische Schwingungsbanden auf. So ist die Schwingungsbande bei  $4608\text{ cm}^{-1}$  auf eine Kombination der aromatischen CH-Valenz und Deformationsschwingung der substituierten Benzolringe der pVBC-Ketten zurückzuführen. Die charakteristische Schwingungsbande bei einer Wellenzahl von  $4053\text{ cm}^{-1}$  wird einer Kombination der CH-Valenzschwingung und der  $\text{CH}_2$ -Pendelschwingung der Methylengruppe, welche benachbart zum Benzolring ist, zugeordnet. Zuletzt tritt eine zusätzliche Schwingungsbande bei  $4318\text{ cm}^{-1}$  auf, welche auf eine weitere Kombination der CH-Valenz- und Deformationsschwingung zurückzuführen ist. Demnach dominiert der Siloxanfilm aus polykondensiertem APTMS die Morphologie der Beschichtung sowie die Schwingungsbanden in den NIR-Spektren. Die Oberflächeneigenschaften hingegen werden maßgeblich durch das angebundene pVBC beeinflusst. Dies verdeutlicht die anschließende Umsetzung mit 1-Methylimidazol (siehe Reaktionsschema 13, Kap. 4.4). Die REM-Aufnahmen der externen und internen Porenoberfläche, der Kontaktwinkel gegenüber Wasser und das NIR-Spektrum einer pVBC-MeImCl funktionalisierte ALOX-Membran, welche aus einer APTMS-BIBB-APTMS vorfunktionalisierten ALOX-Membran hervorgegangen ist, sind in Abbildung 117 gezeigt.

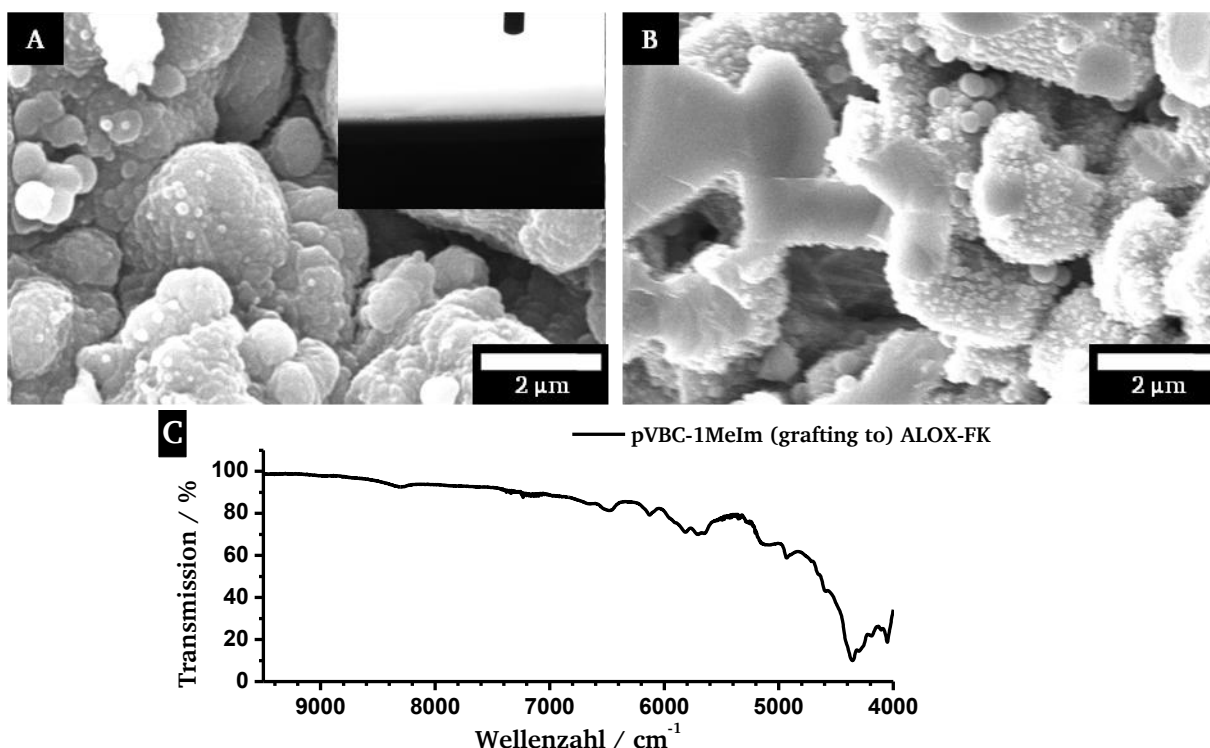


Abbildung 117: REM-Aufnahme und Kontaktwinkel gegenüber Wasser der externen Porenoberfläche (A) und REM-Aufnahme der internen Porenoberfläche (B) einer pVBC-MeImCl funktionalisierten ALOX-Membran. NIR-Spektrum (Ulbrichtkugel) einer pVBC-MeImCl funktionalisierten ALOX-Membran (C).

In Abbildung 117.A und Abbildung 117.B wird deutlich, dass eine Umsetzung mit 1-Methylimidazol keinen erkennbaren Einfluss auf die Morphologie des Polymerfilms besitzt. Allerdings nimmt die ALOX-Membran nach der Derivatisierung erneut einen hydrophilen Oberflächcharakter an (siehe Abbildung 117.A). Das NIR-Spektrum der funktionalisierten ALOX-Membran weist Schwingungsbanden auf, welche auf eine erfolgreiche Derivatisierung zurückzuführen sind (siehe Abbildung 117.C). So werden schwache Schwingungsbanden bei Wellenzahlen von 4741, 4661 und 4611  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet, welche auf Kombinationen von aromatischen CH-Valenz- und Deformationsschwingungen zurückzuführen sind. Die zusätzliche Schwingungsbande bei 4410  $\text{cm}^{-1}$  wird ebenfalls einer Kombination aus einer CH-Valenz und Deformationsschwingung zugeordnet. Die charakteristische Schwingungsbande bei 4057  $\text{cm}^{-1}$  tritt in dem NIR-Spektrum nach der Umsetzung mit 1-Methylimidazol etwas verstärkt in Erscheinung. Die Änderung der Kontaktwinkel gegenüber Wasser und die NIR-spektroskopischen Untersuchungen bestätigen somit eine erfolgreiche Anbindung von pVBC mit Hilfe der "grafting-to"-Methode sowie eine erfolgreiche Derivatisierung mit 1-Methylimidazol.

In Abbildung 118 ist die elektrodialytische Messung einer pVBC-MeImCl funktionalisierten ALOX-Membran gezeigt. Die Messung ist in zwei Abschnitte unterteilt. In dem ersten Abschnitt wird eine Spannung von 20 Volt angelegt. In dem zweiten Abschnitt wird die angelegte Spannung auf 40 Volt erhöht. Die Akzeptorkammer wird mit einer 150 mM Argininlösung und die Donorkammer mit einer 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäurelösung gefüllt.



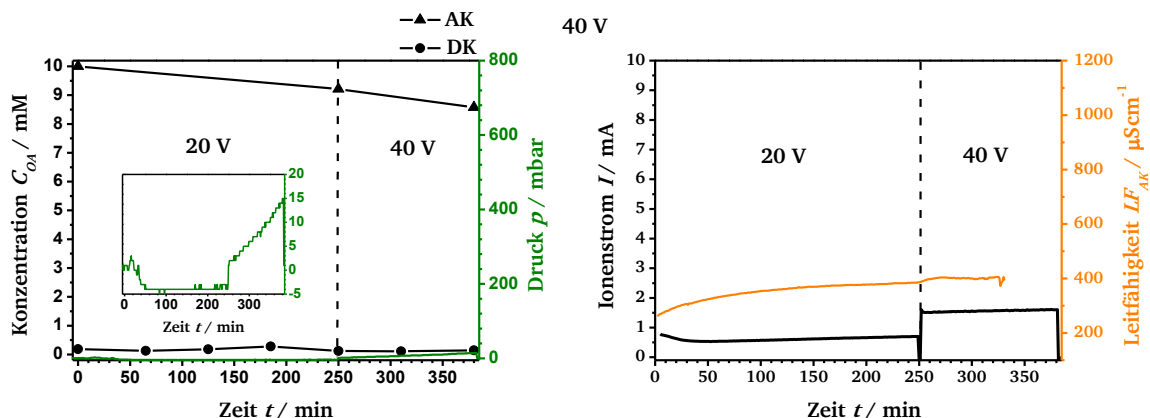


Abbildung 118: Elektrodialytische Messung einer pVBC-MeImCl funktionalisierten ALOX-Membran. Auftragung der Oleationenkonzentration und des Druckes in der DK gegen die Messzeit (links). Auftragung des Ionenstroms sowie der Leitfähigkeit der Akzeptorkammerlösung gegen die Messzeit (rechts). Mit 150 mM Argininlösung als AK-Lösung und 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäurelösung als DK-Lösung sowie einer angelegten Spannung von 20 Volt (erste Abschnitt) und 40 Volt (zweite Abschnitt).

Die elektrodialytische Messung der pVBC-MeImCl funktionalisierten ALOX-Membran weist während des gesamten Messzeitraums keinen signifikanten Oleationentransport in die Akzeptorkammer auf. Der Wert des Ionenstroms liegt in dem ersten Abschnitt der Messung deutlich unter einem Milliampere und ist damit im Vergleich zu einer elektrodialytischen Messung einer unmodifizierten ALOX-Membran auf einem etwas geringeren Niveau (vgl. Abbildung 61, Kap. 4.3.1). Die Leitfähigkeit in der Akzeptorkammer steigt dementsprechend weniger stark an. Desweiteren wird im ersten Abschnitt ein leichter Unterdruck von -4 mbar in der Donorkammer beobachtet. Im zweiten Abschnitt der Messung kommt es zu einem schwachen EOF in Richtung Donorkammer, wodurch der Druck in der Donorkammer auf insgesamt 14 mbar ansteigt. Dabei wird ebenfalls kein signifikanter Oleationentransport in die Akzeptorkammer festgestellt. Der Ionenstrom erhöht sich im zweiten Abschnitt der Messung nach einer Verdopplung der angelegten Spannung von 0,70 auf 1,51 mA. Damit zeigt die pVBC-MeImCl funktionalisierte ALOX-Membran ein nicht-ohmsches Verhalten. Im Gegensatz zu der pLys-Methyl funktionalisierten ALOX-Membran aus Kapitel 4.3.8 erhöht sich der Ionenstrom durch die Verdopplung der Spannung um mehr als das Doppelte (vgl. Abbildung 93, Kap. 4.3.8). Dies ist auf den einsetzenden EOF und der daraus resultierenden Zerstörung der Verarmungszone von Hydroxidionen zurückzuführen (siehe Abbildung 98, Kap. 4.3.8). Die Leitfähigkeitsmessung wies im zweiten Abschnitt der elektrodialytischen Messung eine Störung auf. Die Abnahme der Oleationenkonzentration in der Donorkammer während der Messung ist auf das sich bildende Argininiumoleat-Gel, welches sich auf der Donorkammerseite der ALOX-Membran abscheidet, zurückzuführen (siehe Abbildung 119). Offensichtlich bildet sich hierbei bereits bei niedriger konzentrierten Ölsäurelösungen ein erkennbares Gel auf der Donorkammerseite der ALOX-Membran. Das eingetrocknete Gel wird im Anschluss IR-spektroskopisch untersucht (siehe Abbildung 119).

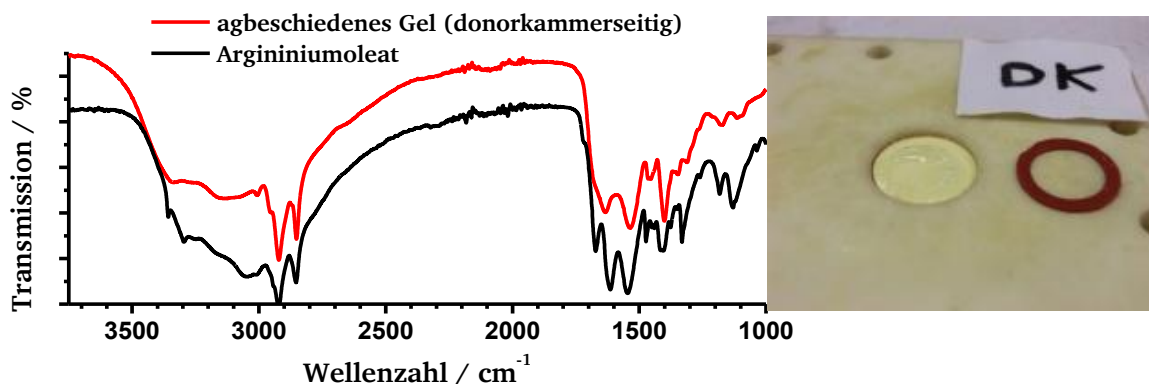


Abbildung 119: IR-Spektrum (Totalreflexion) des abgeschiedenen Gels auf der Donorkammerseite der pVBC-MeImCl ALOX-Membran (rotes Spektrum) nach der elektrodialytischen Messung und der eingetrockneten 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäurelösung (schwarzes Spektrum). Lichtbild des Oberfläche der ALOX-Membran nach der elektrodialytischen Messung.

Das IR-Spektrum des abgeschiedenen Gels (siehe Abbildung 119, rotes Spektrum) weist eine hohe Ähnlichkeit zu dem IR-Spektrum der eingetrockneten 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäure-Stammlösung (siehe Abbildung 119, schwarzes Spektrum) auf. Allerdings weisen die IR-Schwingungsbanden, welche überschüssigem Arginin zugeordnet werden eine geringere Intensität auf. So treten die Schwingungsbanden bei  $1672$  und  $1614\text{ cm}^{-1}$ , welche auf die asymmetrische NH-Deformationsschwingung der Ammoniumgruppe und der symmetrischen  $\text{NH}_2$ -Deformationsschwingung der Guanidinygruppe kaum in Erscheinung. Stattdessen tritt eine Schwingungsbande bei  $1633\text{ cm}^{-1}$  auf, welche auf eine zu höheren Wellenzahlen verschobene  $\text{NH}_2$ -Deformationsschwingung der Guanidinygruppe zurückzuführen sein könnte. Die Schwingungsbande bei  $1331\text{ cm}^{-1}$  wird den  $\text{CH}_2$ -Pendelschwingungen der  $\beta$ - bzw.  $\delta$ -ständigen Methylengruppen des Arginins zugeordnet und ist im Falle des abgeschiedenen Gels ebenfalls deutlich weniger stark ausgeprägt. Diese Beobachtung belegt einen relativ hohen Anteil an Oleationen in dem Argininiumoleat-Gel.

Damit weist die elektrodialytischen Messungen einer pVBC-MeImCl ALOX-Membran ein ähnliches Verhalten wie die elektrodialytischen Messungen einer pLys-MeI funktionalisierte ALOX-Membran (vgl. Kap. 4.3.8) auf. Auch hier wird davon ausgegangen, dass das Gel durch eine Verarmung an Hydroxidionen entsteht. Mit anderen Worten bildet sich donorkammerseitig eine Verarmungszone von Hydroxidionen an der Membranoberfläche aus, in welcher eine elektrische Polarisierung sowie ein verringerter pH-Wert zur Aufkonzentration von Argininiumoleat und zur Bildung von laminaren Phasen führt (siehe Kap. 4.3.8). Der bevorzugte Ladungstransport anhand des Grotthuß-Mechanismus sowie die erhöhte Viskosität des Argininiumoleat-Gels verhindert einen effektiven Transport von Oleationen in die Akzeptorkammer.

Eine Folgemessung in Anwesenheit von Albumin in der Donorkammer ist in Abbildung 120 dargestellt.

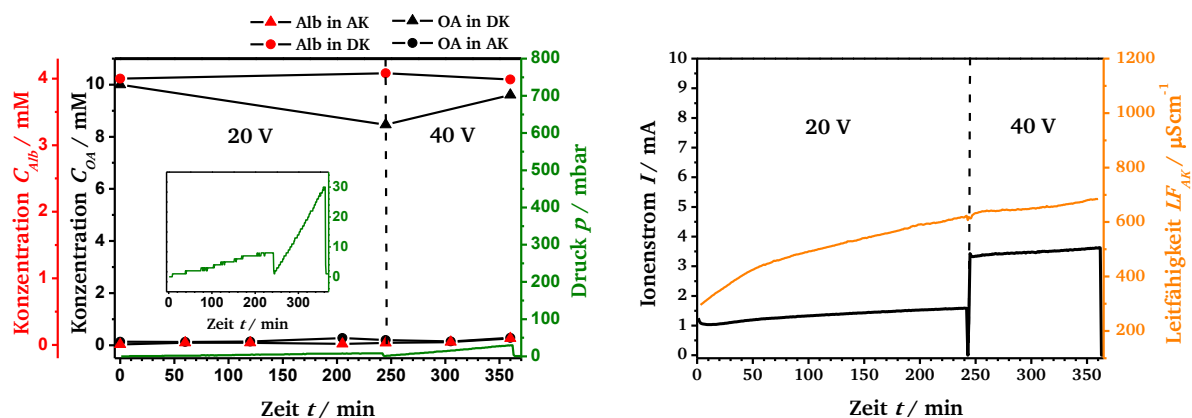


Abbildung 120: Elektrodialytische Messung einer pVBC-MeImCl funktionalisierten ALOX-Membran. Auftragung der Oleationenkonzentration und des Druckes in der DK gegen die Messzeit (links). Auftragung des Ionenstroms sowie der Leitfähigkeit der Akzeptorkammerlösung gegen die Messzeit (rechts). Mit 150 mM Argininlösung als AK-Lösung und 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäure-/ 4 gL<sup>-1</sup> Albuminlösung als DK-Lösung sowie einer angelegten Spannung von 20 Volt (erste Abschnitt) und 40 Volt (zweite Abschnitt).

Während der elektrodialytischen Anschlussmessung wird ebenfalls kein signifikanter Oleationen- bzw. Albumintransport in die Akzeptorkammer beobachtet. Der Ionenstrom ist dabei im Vergleich zur vorherigen Messung sowohl im ersten als auch im zweiten Abschnitt der Messung deutlich erhöht. Der anfängliche Anstieg der Leitfähigkeit ist auf die herausgelösten Ionen aus der bipolaren Membran zurückzuführen. Der im Verlaufe der Messung etwas schwächere Anstieg der Leitfähigkeit geht hingegen auf die Chloridionen aus der Albumin-Stammlösung zurück. Demnach können kleine und hydrophile Anionen wie Chlorid die pVBC-MeImCl funktionalisierte ALOX-Membran leichter passieren. Im ersten Abschnitt der Messung wird ein minimaler EOF beobachtet. Der Druck in der Donorkammer steigt dabei auf 7 mbar. Im zweiten Abschnitt der Messung steigt der Druck innerhalb von 115 Minuten auf 30 mbar an. Die Abnahme der Oleationenkonzentration in dem ersten Abschnitt der Messung könnte durch die zuvor beschriebene Aufkonzentration von Argininiumoleat erklärt werden (siehe Abbildung 98, Kap. 4.3.8). Durch den stärkeren EOF in die Donorkammer während des zweiten Abschnitts der Messung wird die Verarmungszone an Hydroxidionen zerstört bzw. das aufkonzentrierte Argininiumoleat von der Membranoberfläche gespült, wodurch die Oleationenkonzentration in der Donorkammerlösung wieder zunimmt. Nach der Messung wird daher kein Gel auf der Membranoberfläche beobachtet. Der schwache EOF in dem zweiten Abschnitt der Messung deuten auf eine allmähliche, aber insgesamt sehr langsame Adsorption von Oleationen hin (siehe Abbildung 85, Kap. 4.3.6). In diesem Zusammenhang muss eine Adsorption von Oleationen bzw. die Bildung von Säure-Base-Addukten aus nicht umgesetzten Aminogruppen des APTMS-Polykondensats und der Oleationen berücksichtigt werden.

Um den Einfluss von adsorbierten Oleationen auf die elektrodialytische Messung zu untersuchen, wird die pVBC-MeImCl funktionalisierte ALOX-Membran im Anschluss der Messung in eine hochkonzentrierte Ölsäurelösung (150 mM Arginin-/ 50 mM Ölsäurelösung) eingelegt, sodass ein Anionenaustausch per Diffusion stattfinden kann. In Abbildung 121 sind zwei elektrodialytische Messung der pVBC-MeImOA funktionalisierten ALOX-Membran dargestellt. Die ALOX-Membran wird im Anschluss gründlich mit entsalztem Wasser

behandelt, um überschüssige Arginin-/ Ölsäurelösung zu entfernen. In der ersten Messung wird eine Spannung von 20 Volt angelegt. In der zweiten Messung wird die angelegte Spannung auf 40 Volt erhöht. Die Akzeptorkammer wird in beiden Messungen mit einer 150 mM Argininlösung und die Donorkammer mit einer 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäure-/ 4 g·L<sup>-1</sup> Albuminlösung gefüllt.

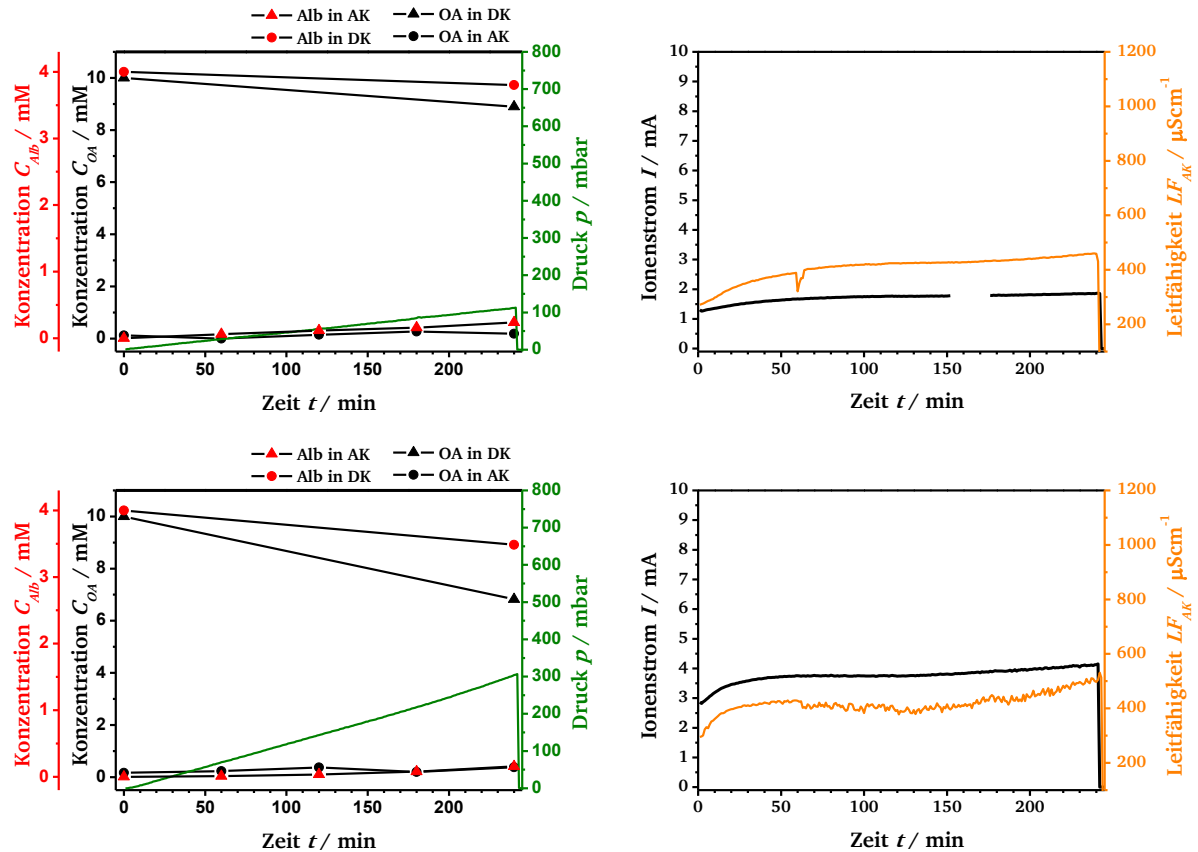


Abbildung 121: Elektrodialytische Messung einer pVBC-MeImOA funktionalisierten ALOX-Membran. Auftragung der Oleationenkonzentration und des Druckes in der DK gegen die Messzeit (links). Auftragung des Ionenstroms sowie der Leitfähigkeit der Akzeptorkammerlösung gegen die Messzeit (rechts). Mit 150 mM Argininlösung als AK-Lösung und 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäure-/ 4 g·L<sup>-1</sup> Albuminlösung als DK-Lösung sowie einer angelegten Spannung von 20 Volt (oben) und 40 Volt (unten).

Während der ersten Messung findet kein erkennbarer Oleationentransport in die Akzeptorkammer statt, obwohl bereits Oleationen in der pVBC-MeImOA funktionalisierten ALOX-Membran vorhanden sind. Der schwache EOF, welche während der elektrodialytischen Messung beobachtet wird, ist ein starkes Indiz für eine Adsorption überschüssiger Oleationen. Der Druck in der Donorkammer steigt im Verlauf der ersten Messung linear auf 112 mbar an. Ein Rückflusspunkt wird hierbei nicht beobachtet. Somit setzt kein druckgetriebener Volumenstrom in Richtung Akzeptorkammer ein und demnach können die Oleationen auch nicht gegen den EOF in die Akzeptorkammer migrieren. Der anfängliche Anstieg der Leitfähigkeit in der Akzeptorkammer und des Ionenstroms sind auf die herausgelösten Ionen der bipolaren Membran zurückzuführen. Nach etwa 60 Minuten flacht der Kurvenverlauf ab und verbleibt bis zur 160. Minute auf einem konstanten Niveau. Dies unterstreicht die Beobachtung, dass keine Oleationen aus der Donorkammer in die Akzeptorkammer transportiert werden. Interessanterweise sinkt die Oleationen- sowie die Albumin-

---

konzentration in der Donorkammer leicht, aber deutlich erkennbar, ab. Dies ist ähnlich wie im Falle der der pLys-Methyl funktionalisierten ALOX-Membran hauptsächlich auf eine lokale Aufkonzentration an Argininiumoleat an der Membranoberfläche zurückzuführen (vgl. Abbildung 93 und Abbildung 94, Kap. 4.3.8). Obwohl der EOF eine homogene und geschlossene Verarmungszone verhindert, ist davon auszugehen, dass abseits der Porenöffnungen auf der Oberfläche der funktionalisierten Korundpartikel an der externen Porenoberfläche oder sogar innerhalb des Porenvolumens eine vergleichbare Aufkonzentration der Oleationen stattfindet (siehe Abbildung 122). Gegen Ende der Messung wird ein minimaler Anstieg der Albuminkonzentration in der Akzeptorkammer beobachtet. Dieser steht offensichtlich mit einem zusätzlichen Anstieg der Leitfähigkeit in Zusammenhang. Die genaue Ursache für diese Beobachtung bleibt unklar. Die unterbrochene Ionenstromkurve resultiert aus einem temporären Ausfall des Strommessgeräts. Während der zweiten elektrodialytischen Messung ist der EOF aufgrund der verdoppelten Spannung deutlich erhöht. Der Druck in der Donorkammer steigt im Verlaufe der Messung auf insgesamt 307 mbar an. Ein Rückflusspunkt wird hierbei ebenfalls nicht beobachtet. Die Oleationenkonzentration in der Donorkammer nimmt stärker ab als im Vergleich zur analogen Messung bei 20 Volt. Im Gegensatz dazu nimmt die Albuminkonzentration in der Donorkammer nur geringfügig stärker ab. Ein abgeschiedenes Gel auf der Donorkammerseite der ALOX-Membran wird nach der Messung nicht beobachtet. Jedoch ist hierbei ebenfalls davon auszugehen, dass eine Aufkonzentration sowohl von Oleationen als auch von Albumin an der Membranoberfläche, genauer gesagt auf der Oberfläche der Korundpartikel abseits der Poren oder innerhalb des Porenvolumens, stattfindet (siehe Abbildung 122). Die Aufkonzentration ist offensichtlich spannungsabhängig, d.h. bei höheren Spannungen bzw. höheren Ionenströmen wird vermehrt Argininiumoleat auf bzw. innerhalb der porösen, funktionalisierten ALOX-Membran angereichert. Hierbei werden bevorzugt Oleationen aufkonzentriert, während das Albumin nur geringfügig aufkonzentriert wird. Inwieweit vorhandene Albuminmoleküle oder zusätzliche Elektrolytsalze aus der Albumin-Stammlösung eine Gelbildung verhindern oder negativ beeinflussen bleibt hierbei unklar (vgl. Kap. 4.3.8). Gegen Ende der Messung wird ein extrem geringer Oleationen- bzw. ein Albumintransport in die Akzeptorkammer beobachtet. Dies kann zum einen auf eine Migration und zum anderen auf einen allmählich einsetzenden druckgetriebenen Volumenstrom in Richtung Akzeptorkammer zurückzuführen sein. Die insgesamt geringen Mengen an transportierten Ionen erlauben aufgrund der Messungenauigkeit allerdings keine eindeutige Aussage. Die Leitfähigkeitsmessung wird während der zweiten Messung durch den höheren Ionenstrom erneut gestört und kann deshalb nicht zur Auswertung herangezogen werden. Der Ionenstrom ist aufgrund des EOFs und der damit verbundenen Ionen transport per Konvektion sowie durch die fehlende Verarmungszone an Hydroxidionen deutlich erhöht. Der vermutete Ladungstransport sowie der Prozess der Gelbildung ist in Abbildung 122 schematisch dargestellt.



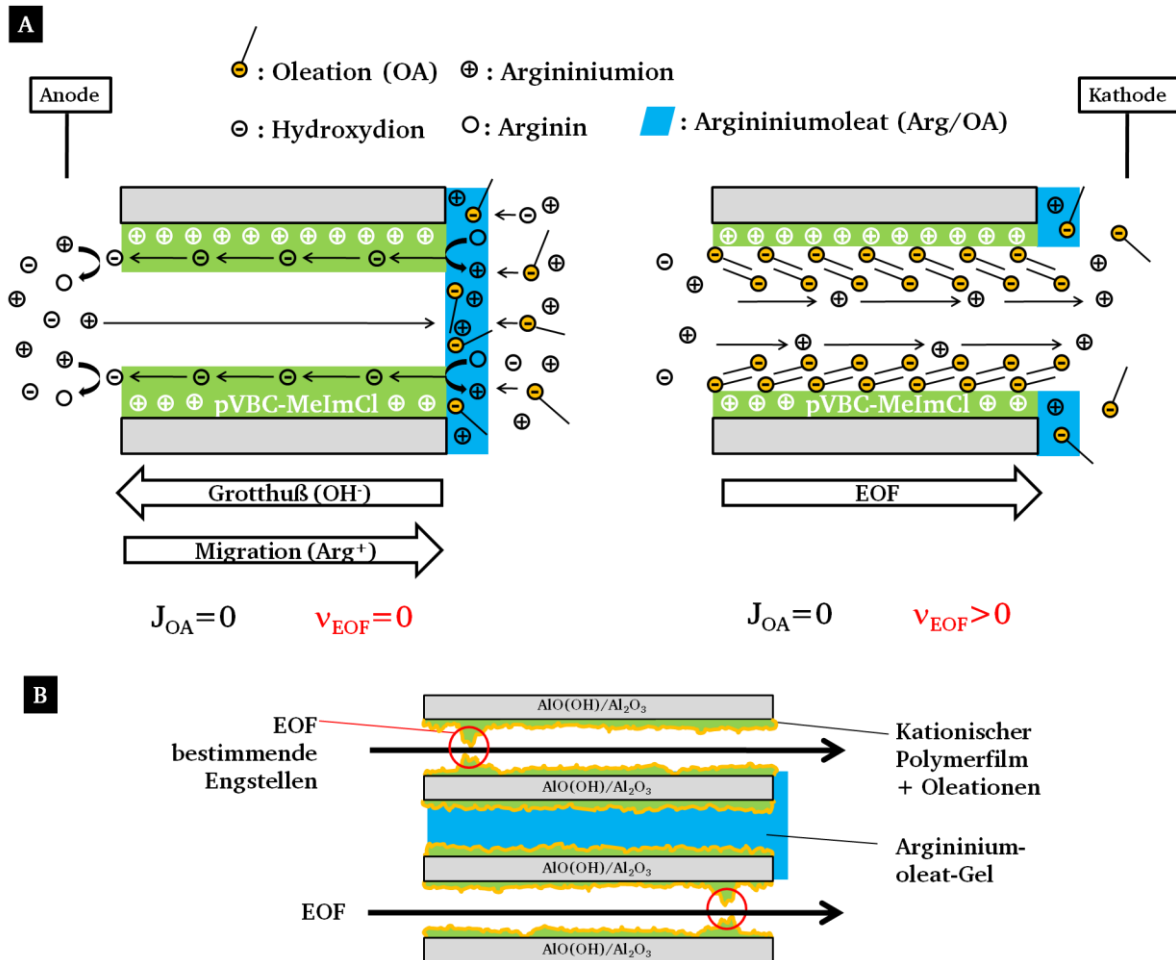


Abbildung 122: Schematische Darstellung des vermuteten Ionentransports sowie des idealisierten (A) und des vermuteten (B) Prozesses der Gelbildung während den elektrodialytischen Messungen in Abwesenheit eines EOFs (links) und in Anwesenheit eines EOFs (rechts).

Die elektrodialytischen Messungen aus Abbildung 118 und Abbildung 120 verdeutlichen, dass ein Anionenaustausch von Chlorid- und Oleationen während der elektrodialytischen Messung aufgrund der vermuteten Ladungstransporte (Migration von Argininiumionen und Grotthuß-Mechanismus der Hydroxydionen) nur sehr langsam stattfindet (siehe Abbildung 122.A, links). Ein effektiverer Austausch wird hingegen durch ein Einlegen in hochkonzentrierter Ölsäurelösung per einfacher Diffusion erreicht. Hierbei findet eine Dehydratation des Polymerfilms sowie eine Umpolung des Oberflächenpotentials durch die Adsorption überschüssiger Oleationen statt (siehe Abbildung 122, rechts und vgl. Abbildung 85, Kap. 4.3.6). Die darauffolgenden elektrodialytischen Messungen (siehe Abbildung 121) weisen durch den beobachteten EOF auf diese Vermutung hin. Eine Anreicherung des Argininiumoleat-Gels innerhalb des Porenvolumens ist sehr wahrscheinlich (siehe Abbildung 122.B). Demnach wird in dem Porenvolumen, welche keine EOF bestimmende Engstellen aufweisen (vgl. Abbildung 36, Kap. 4.2.3), das Argininiumoleat angereichert. Die erhöhte Viskosität verhindert hierbei den druckgetriebenen Volumenstrom und somit einen unselektiven Ionentransport in Richtung Akzeptorkammer.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass während den elektrodialytischen Messungen von pVBC-MeImCl funktionalisierten ALOX-Membranen bei höheren Spannungen und im Falle

---

eines ausbleibenden bzw. sehr schwachen EOFs eine Aufkonzentration von Arginiumoleat an der Membranoberfläche (donorkammerseitig) stattfindet. Vermutlich wird eine Gelbildung durch vorhandene Albuminmoleküle bzw. zusätzliche Elektrolytsalze behindert (vgl. Kap. 4.3.8). Bereits aufkonzentriertes Argininiumoleat wird durch einen ansteigenden bzw. einsetzenden EOF von der externen Porenoberfläche der ALOX-Membran abgelöst bzw. aus dem Porenvolumen herausgelöst und durch das Rühren des Rührfisches wieder in der Donorkammer homogen verteilt. Im Falle der pVBC-MeImOA funktionalisierten ALOX-Membranen, welche einen Anionenaustausch von Chlorid und Oleat erfahren haben, wird von Beginn an ein EOF beobachtet, welcher eine flächendeckende Aufkonzentration von Argininiumoleat an der Membranoberfläche verhindert. Dennoch kommt es während den elektrodialytischen Messungen zu einer deutlichen Abnahme der Oleationenkonzentration in der Donorkammer. Diese ist vermutlich auf eine ungleichmäßige Aufkonzentration von Argininiumoleat an der an Porenoberfläche abseits von Poren, in welchen ein EOF stattfindet, zurückzuführen. Eine Verdünnung der Donorkammerlösung durch den EOF hätte eine kongruent verlaufende Abnahme der Oleationen- und der Albuminkonzentration zur Folge. Desweiteren ist davon auszugehen, dass eine allmähliche Adsorption von Oleationen während der elektrodialytischen Messungen ebenfalls als unwahrscheinlich angesehen werden kann, da davon auszugehen ist, dass durch den zuvor durchgeführten Anionenaustausch per Diffusion sowie der vorherigen elektrodialytischen Messung eine Sättigung des pVBC-MeIm-Films mit Oleationen erreicht ist. Eine signifikante Ablösung der adsorbierten Oleationen durch die nachträgliche Behandlung mit entsalztem Wasser gilt als unwahrscheinlich (siehe Abbildung 123).

In Bezug auf etwaige Auflösungserscheinungen werden nach den elektrodialytischen Messungen erneut REM-Aufnahmen und NIR-Spektren der pVBC-MeImOA funktionalisierten ALOX-Membran aufgenommen (siehe Abbildung 123). Die funktionalisierte ALOX-Membran wird im Anschluss an die elektrodialytischen Messungen mit entsalztem Wasser gespült.

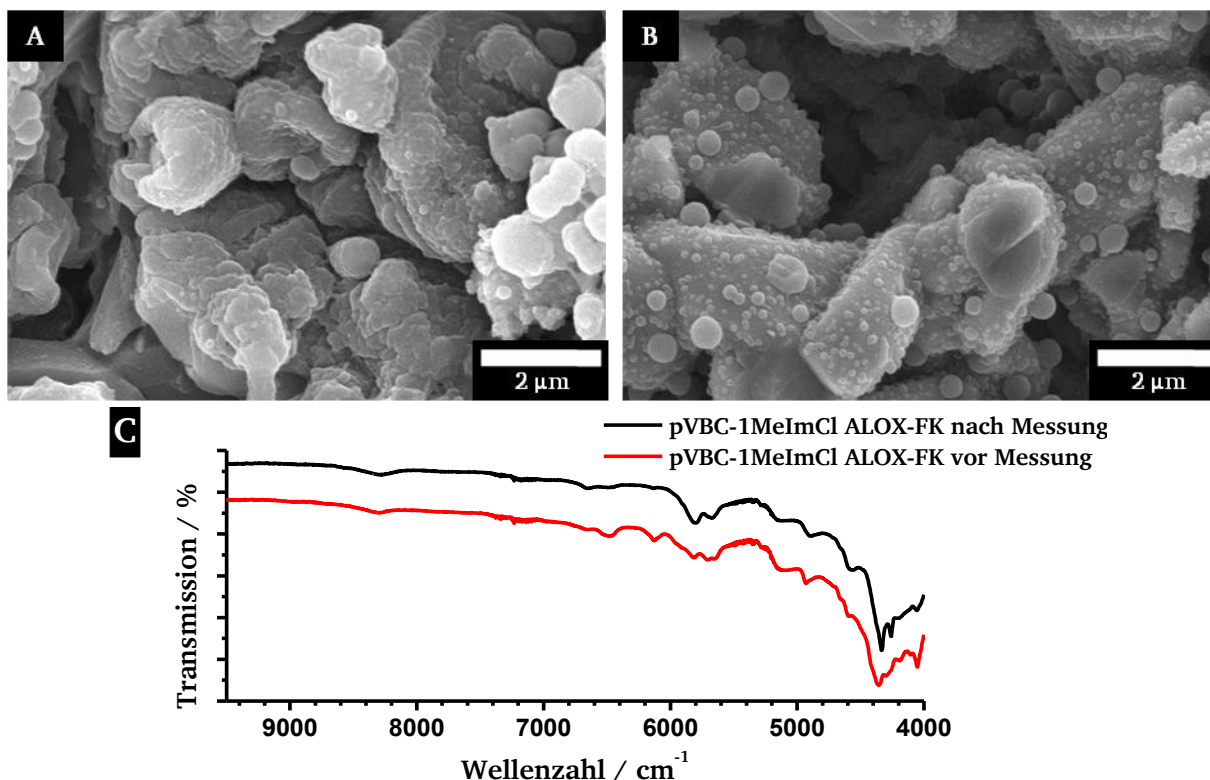


Abbildung 123: REM-Aufnahme der Porenoberfläche (A) und der Oberfläche des Poreninneren (B) einer pVBC-MeImCl funktionalisierten ALOX-Membran nach den elektrodialytischen Messungen. NIR-Spektrum (Ulbrichtkugel) einer pVBC-MeImCl funktionalisierten vor (schwarzes Spektrum) und nach (rotes Spektrum) den elektrodialytischen Messungen (C).

Die REM-Aufnahmen weisen keine signifikante Änderung der Morphologie der Polymerbeschichtung durch die elektrodialytischen Messungen auf. Die Morphologie der Filme ist nach wie vor sehr heterogen und weist besonders auf der internen Porenoberfläche Strukturen in Form von sphärischen Partikeln auf (siehe Abbildung 123.B). Das NIR-Spektrum zeigt nach der elektrodialytischen Messung eine deutlich Adsorption von Oleationen (vgl. Abbildung 113, Kap. 4.4.2). Die typischen NIR-Schwingungsbanden der Oleationen überlagern dabei weitere Schwingungsbanden. Die charakteristische Schwingungsbande bei  $4058\text{ cm}^{-1}$ , welche auf eine Kombination der CH-Valenzschwingung und der  $\text{CH}_2$ -Pendelschwingung der Methylengruppe, welche zum Benzolring benachbart ist, zurückzuführen ist, ist jedoch klar erkennbar (siehe Abbildung 123.C). Daher kann davon ausgegangen werden, dass die pVBC-MeIm-Ketten auf der Porenoberfläche der ALOX-Membran während den elektrodialytischen Messungen verankert bleiben.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass eine positive Ladungsgruppendichte, bestehend aus Imidazoliumgruppen, den EOF in Richtung Donorkammer während den elektrodialytischen Messungen prinzipiell unterbinden kann. In der Chloridform erfolgt der Ladungstransport durch die ALOX-Membran wahrscheinlich anhand des Grotthuß-Mechanismus, welcher zu einer Aufkonzentration von Argininiumoleat an der Oberfläche der funktionalisierten ALOX-Membran führt (donorkammerseitig) und einen effektiven Oleationentransport verhindert. Allerdings kommt es auch hier durch die tensidischen Oleationen mit der Zeit bzw. durch einen vollständigen Anionenaustausch anhand Diffusion zu einer Umpolung des Zeta-potentials. Dies geht höchstwahrscheinlich auf die Adsorption an nicht-umgesetzte

---

Aminogruppen des APTMS-Polykondensats zurück (vgl. Abbildung 84 und Abbildung 86, Kap. 4.3.6). Demnach verhindert der entstehende EOF eine effektive Migration von Oleationen in die Donorkammer zusätzlich. Der ausbleibende, druckgetriebene Volumenstrom in Richtung Akzeptorkammer ist, ähnlich wie im Falle der pBzG funktionalisierten ALOX-Membran (vgl. Abbildung 65, Kap. 4.3.2), auf eine geringere Porengröße zurückzuführen.

---

#### **4.4.4 Zwischenfazit IV mit kapitelübergreifender Auswertung**

---

Die Kapitel 4.4.1 bis 4.4.3 befassen sich schwerpunktmäßig mit den unterschiedlichen Anbindungsmethoden von ionischen Polymerketten an poröse ALOX-Membranen. Die durchgeführten Experimente konzentrieren sich hierbei auf Reihenuntersuchungen ("Screening"), welche das Ziel haben einen möglichst hohen Funktionalisierungsgrad der ALOX-Membranen zu erreichen. In den Kapiteln 4.4.1 bis 4.4.3 werden verschiedene Methoden zur Anbindung von pVBC-MeImCl-Ketten an die Oberfläche der ALOX-Membranen untersucht. Dabei galt es zunächst einen quantitativ hohen Funktionalisierungsgrad zu realisieren. In Kapitel 4.4.1 werden zwei verschiedene Ansätze der "grafting through"-Anbindungsmethode untersucht. Eine Anbindung der wachsenden Polymerketten an das immobilisierte APTMS erfolgt sehr wahrscheinlich indirekt durch die vorrausgehende Anbindung des eingesetzten Monomers VBC. Die endständige Doppelbindung kann theoretisch in die wachsende Polymerkette eingebaut werden, sodass eine kovalente Anbindung der pVBC-Keten an die Porenoberfläche der ALOX-Membran erfolgen kann. Die REM-Aufnahmen, das NIR-Spektrum sowie die gemessenen Kontaktwinkel gegenüber Wasser weisen jedoch auf einen relativ geringen Funktionalisierungsgrad der Porenoberfläche hin (siehe Abbildung 108, Kap. 4.4.1). Desweiteren bleibt unklar, welchen Einfluss die entstehende Salzsäure auf die Anbindung besitzt. Daher wird die Anbindung mit Hilfe des immobilisierten Silans MAPTMS untersucht, da hierbei keine Salzsäure durch die Anbindung freigesetzt wird. Der Funktionalisierungsgrad der Porenoberfläche ist aufgrund des NIR-Spektrums sowie den gemessenen Kontaktwinkel gegenüber Wasser im Vergleich zur Anbindung an APTMS als leicht erhöht anzusehen (siehe Abbildung 111, Kap. 4.4.1).

In Kapitel 4.4.2 wird die "grafting from"-Anbindungsmethode mit Hilfe von oberflächen-induzierter NMP und ATRP untersucht. Die Immobilisierung des Initiators an der Oberfläche der ALOX-Membran erfolgt im Falle der NMP über ein synthetisiertes Alkoxyamin und im Falle der ATRP über ein Säurebromid. Die "grafting from" Anbindungsmethode weist anhand der NIR-Spektren und der Kontaktwinkel gegenüber Wasser einen im Vergleich zur "grafting through"-Anbindungsmethode etwas stärkeren Funktionalisierungsgrad der Porenoberfläche auf (siehe Abbildung 112 und Abbildung 113). Diese Beobachtungen folgt tendenziell auch die thermogravimetrischen Messungen der entsprechenden pVBC-MeImCl funktionalisierten ALOX-Membranen (siehe Abbildung 124). Der insgesamt sehr geringe Funktionalisierungsgrad ist vermutlich auf eine verstärkte Rekombination der aktiven Kettenenden an der Oberfläche der ALOX-Membran zurückzuführen (siehe Kap. 3.4).

Zuletzt wird die "grafting to"-Anbindungsmethode untersucht. Hierbei werden die bereits synthetisierten pVBC-Ketten an eine APTMS-Polykondensat vorfunktionalisierte ALOX-Membran angebunden und im Anschluss mit 1-Methylimidazol zu den pVBC-MeImCl

funktionalisierten ALOX-Membranen derivatisiert. Die REM-Aufnahmen zeigen dabei eine deutlich erkennbare Beschichtung, welche eine sehr heterogene Morphologie aufweist. Diese Beobachtung ist jedoch auf eine Polykondensation der APTMS-Moleküle zurückzuführen. Einen qualitativen Nachweis für die Anbindung der pVBC-Ketten und einer erfolgreichen Derivatisierung mit 1-Methylimidazol liefern NIR-spektroskopische Untersuchungen sowie Kontaktwinkel gegenüber Wasser (siehe Abbildung 116 und Abbildung 117, Kap. 4.4.3). Die entsprechenden thermogravimetrischen Messung weisen im Vergleich zu einer unmodifizierten ALOX-Membran einen relativ deutlichen, aber insgesamt sehr niedrigen, relativen Massenverlust auf (siehe Abbildung 124). Der beobachtete Massenverlust ist in erster Linie auf die allmähliche Zersetzung des APTMS-Polykondensats zurückzuführen. Die pVBC-MeImCl funktionalisierte ALOX-Membran weist desweiteren im Vergleich zur pVBC funktionalisierten ALOX-Membran einen minimal stärkeren Massenverlust auf. Dies ist ein Indiz für eine erfolgreiche Derivatisierung mit 1-Methylimidazol. Allerdings ist der Massenverlust insgesamt zu niedrig für eine aussagekräftige quantitative Auswertung. Darüberhinaus ist die thermische Zersetzung des Polymerfilms am Ende der thermogravimetrischen Messung noch nicht abgeschlossen. Dies spricht für eine hohe Stabilität des APTMS-Polykondensats. Eine thermische Zersetzung imidazoliumbasierender ionischen Flüssigkeiten findet im Temperaturbereich zwischen 250 und 500 °C statt.<sup>[286]</sup>

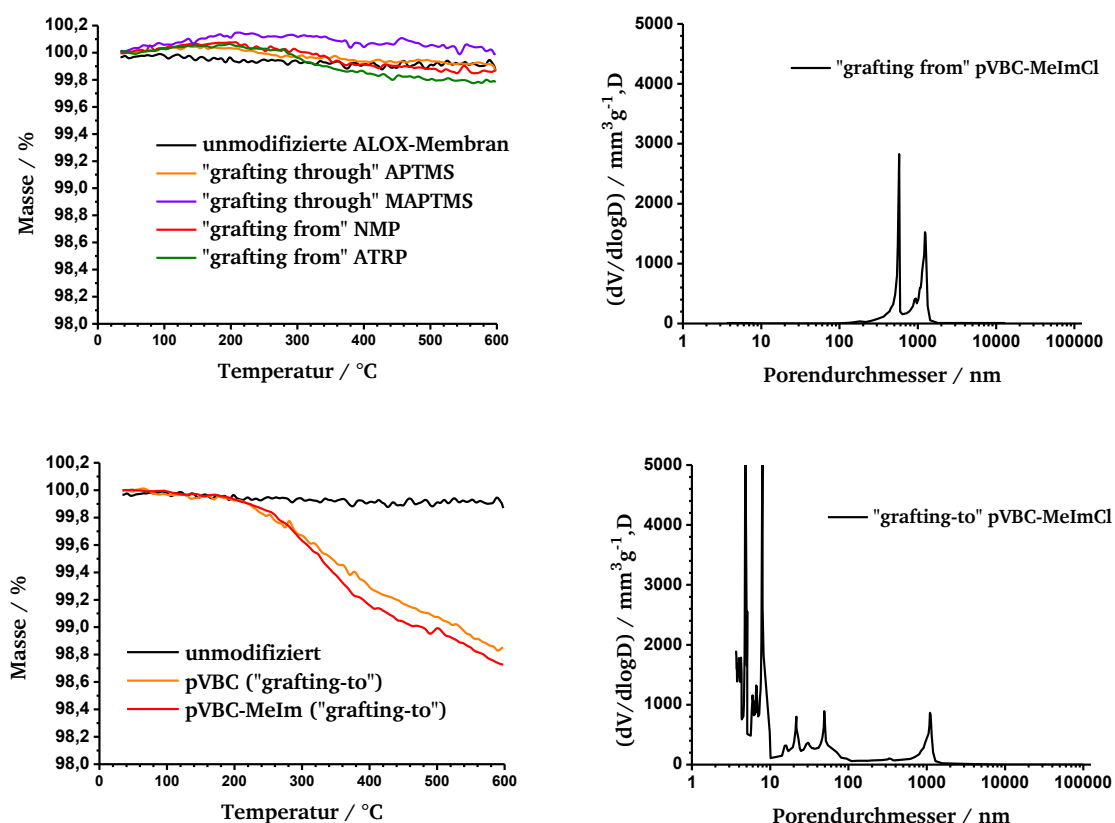


Abbildung 124: Thermogravimetrische Messungen der pVBC-MeImCl funktionalisierten ALOX-Membranen aus den Kapiteln 4.4.1 und 4.4.2 sowie aus dem Kapitel 4.4.3 (linke Diagramme). Porosimetrische Messungen der pVBC-MeImCl funktionalisierten ALOX-Membran aus Kapitel 4.4.2 (oberes Spektrum) sowie aus Kapitel 4.4.3 (unteres Spektrum) (linke Diagramme).



---

Dabei ist eine quantitative Abschätzung des Verhältnisses zwischen den derivatisierten VBC-MeImCl-Monomereinheiten zu den verankerten VBC-Monomereinheiten einer pVBC-Kette schwierig, da die entsprechende Referenzmessung der APTMS funktionalisierten ALOX-Membran ausblieb. Allerdings kann anhand der thermogravimetrischen Messungen davon ausgegangen werden, dass ein relativ hoher Anteil der VBC-Monomereinheiten an der Porenoberfläche der ALOX-Membran verankert ist. Die nicht-verankerten und derivatisierten Gruppen reichen jedoch aus, um die elektrodialytischen Eigenschaften der ALOX-Membranen signifikant zu beeinflussen. Porosimetrische Messungen zeigen im Fall der pVBC-MeImCl funktionalisierten ALOX-Membran, welche mittels der "grafting from"-Anbindungsmethode funktionalisiert wurde, zwei Maxima der Porengrößenverteilung. Dabei werden vermehrt Poren mit einem Durchmesser von 1233 und 576 nm beobachtet (siehe Abbildung 124.A). Die porosimetrische Messung steht nur bedingt im Einklang mit den entsprechenden REM-Aufnahmen (vgl. Abbildung 113, Kap. 4.4.2) sowie den thermogravimetrischen Messungen (siehe Abbildung 124), da hierbei nur ein sehr geringer Funktionalisierungsgrad der Porenoberfläche beobachtet wird. Die Ursache dieser widersprüchlichen Beobachtungen bleibt unklar. Vermutlich spielt eine ungleichmäßige Beschichtung der externen und der internen Porenoberfläche bei der porosimetrischen Messung eine Rolle. Demnach weisen die internen Poren (geringer Funktionalisierungsgrad) eine Porengröße von 576 nm sowie die externen Poren (höherer Funktionalisierungsgrad) eine Porengröße von 1233 nm auf. Durch das Zerkleinern der Probe werden beide Porenoberflächen freigelegt, wodurch das Quecksilber in Kontakt mit beiden Oberflächen steht. Die porosimetrische Messung der pVBC-MeImCl funktionalisierten ALOX-Membran, welche mittels der "grafting to"-Anbindungsmethode funktionalisiert wurde, weist neben einem Maximum der Porengrößenverteilung bei 1096 nm (interne Porenoberfläche) zusätzliche Maxima im mesoporösen Größenbereich auf. Wobei die beiden größeren Signale im Größenbereich zwischen 10 und 50 nm auf die beiden externen Porenoberflächen (Oberseite und Unterseite) der funktionalisierten ALOX-Membran zurückzuführen sind. Die kleineren festgestellten Mesoporen sind hingegen auf den APTMS-Polykondensatfilm zurückzuführen. Der entstandene Film aus einem APTMS-Polykondensat bestimmt zum einen die Oberflächenmorphologie und damit die maßgebliche Porengröße der ALOX-Membran (ca. 20 nm) und zum anderen ermöglicht dieser eine zusätzliche Anbindung von Oleationen an freie Aminogruppen, welche nicht umgesetzt wurden. Ein Oleationentransport durch die Mesoporen des APTMS-Polykondensatfilms wird als unwahrscheinlich erachtet. Insgesamt ist der Funktionalisierungsgrad der Porenoberfläche mit pVBC-MeImCl auch hier insgesamt als gering anzusehen.

Nichtsdestotrotz werden die Oberflächeneigenschaften durch den ionischen Charakter der pVBC-MeImCl-Ketten maßgeblich bestimmt. Dies veranschaulichen elektrodialytische Messungen in Abwesenheit von Oleationen, welche in Abbildung 125 dargestellt sind. Hierbei wurde die Akzeptorkammer und die Donorkammer mit einer reinen 150 mM Arginilösung gefüllt. In Abbildung 125 ist der Verlauf des Druckes in der Donorkammer sowie der Ionenstrom während den elektrodialytischen Messungen der pVBC-MeImCl funktionalisierten ALOX-Membranen aus den Kapiteln 4.4.2 ("grafting from") und 4.4.3 ("grafting to") gegen die Messzeit aufgetragen.

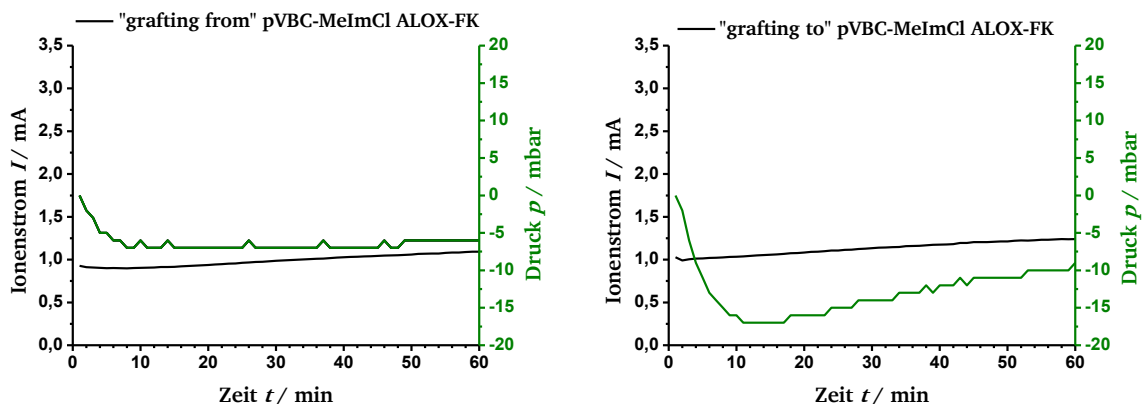


Abbildung 125: Elektrodialytische Messung von pVBC-MeImCl funktionalisierten ALOX-Membranen in Abwesenheit von Oleationen. Funktionalisierung anhand der "grafting from"-Anbindungsmethode aus Kapitel 4.4.2 (linkes Diagramm) sowie anhand der "grafting to"-Anbindungsmethode aus Kapitel 4.4.3 (rechte Diagramm). Auftragung des Druckes in der Donorkammer und des Ionenstroms gegen die Messzeit.

In Abwesenheit von Oleationen wird ein schwacher, aber deutlich erkennbarer EOF in Richtung Akzeptorkammer beobachtet (Druckabfall in der Donorkammer). Dies ist ein starkes Indiz für ein positives Zetapotential der pVBC-MeImCl funktionalisierten ALOX-Membranen. Beide Druckkurven fallen anfänglich ab und steigen daraufhin wieder asymptotisch gegen einen Grenzwert an, wobei die ALOX-Membran, welche per "grafting to"-Anbindungsmethode funktionalisiert wurde, einen insgesamt stärkeren EOF in Richtung der Akzeptorkammer aufweist (siehe Abbildung 125, rechtes Spektrum). Dies ist auf einen höheren Funktionalisierungsgrad der Porenoberfläche sowie auf eine Verringerung der Porengröße zurückzuführen (vgl. Abbildung 124). Der anfängliche Abfall des Druckes in der Donorkammer geht auf oberflächennahe Chloridionen zurück, welche in Richtung Akzeptorkammer migrieren. Mit zunehmender Messdauer werden die Chloridionen durch Hydroxidionen ersetzt, welche hauptsächlich durch den Grotthuß-Mechanismus transportiert werden. Dadurch wird der EOF abgeschwächt und schließlich ausgesetzt. Die elektrodialytische Messung der pVBC-MeImCl funktionalisierten ALOX-Membran, welche mittels der "grafting from"-Anbindungsmethode (SI-ATRP) beschichtet wurde (siehe Abbildung 114, Kap. 4.4.2), zeigt in Anwesenheit von Oleationen ein sehr ähnliches Verhalten wie eine unmodifizierte ALOX-Membran (vgl. Abbildung 61, Kap. 4.3.1). So setzt in Anwesenheit von Oleationen rasch ein schwacher EOF in Richtung Donorkammer ein. Desweiteren wird ebenfalls ein druckgetriebener Volumenstrom in die Akzeptorkammer beobachtet. Hierbei findet ein unselektiver Oleationentransport in die Akzeptorkammer statt. Offensichtlich ist die Kapazität der pVBC-MeImCl funktionalisierten ALOX-Membran für Oleationen rasch überschritten, sodass eine Umpolung des Oberflächenpotentials einsetzt (vgl. Abbildung 85, Kap. 4.3.6.). Eine Ablösung der polykationischen Ketten während der elektrodialytischen Messung kann aufgrund der im Anschluss gemessenen NIR-Spektren ausgeschlossen werden. Die elektrodialytische Messung der pVBC-MeImCl funktionalisierten ALOX-Membran, welche mittels der "grafting to"-Anbindungsmethode funktionalisiert wurde, zeigt ein anderes Verhalten. Hierbei wird trotz eines relativ hohen Ionenstroms kein EOF beobachtet. Ein signifikanter Oleationentransport findet während den elektrodialytischen Messungen nicht statt. Der Ionentransport erfolgt zunächst (ohne eine Belegung der Porenoberfläche durch Oleationen) durch Migration von Argininmolekülen in Richtung Donorkammer und durch

---

einen Ladungstransports anhand des Grotthuß-Mechanismus. Der vermutete Ladungstransport anhand des Grotthuß-Mechanismus führt zu einer Verarmungszone an Hydroxidionen an der donorkammerseitigen Oberfläche der ALOX-Membran, wodurch es zu einer Aufkonzentration von Argininiumoleat kommt. Ein Protonentransport anhand des Grotthuß-Mechanismus durch den mesoporösen APTMS-Polykondensat-Film könnte theoretisch ebenfalls stattfinden. Dieser hätte ebenfalls eine lokale Erniedrigung des pH-Wertes an der Porenoberfläche der ALOX-Membran (donorkammerseitig) zur Folge. Eine Migration von Arginin in Richtung Donorkammer hätte ebenfalls eine Anreicherung an der Membranoberfläche (donorkammerseitig) zur Folge und muss ebenfalls berücksichtigt werden (vgl. 122.A, Kap. 4.4.3). Bei gegebenen Bedingungen scheidet sich ein wasserlösliches, viskoses Gel auf der donorkammerseitigen Oberfläche der ALOX-Membran ab. Durch einen zunehmenden Austausch von Chlorid- bzw. Hydroxidionen mit Oleationen wird die lokale Aufkonzentration von Argininiumoleat durch einen langsam einsetzenden EOF aufgelöst. Somit wird die Verarmungszone von Hydroxidionen zerstört. Der EOF wird durch allmähliche Adsorption von Oleationen während der elektrodialytischen Messung verursacht. Erfolgt ein Anionenaustausch von Chlorid- und Oleationen per Diffusion wird in den anschließenden elektrodialytischen Messung umgehend ein schwacher EOF in Richtung Donorkammer beobachtet. Wird kein erkennbares Gel beobachtet, ist davon auszugehen, dass die Abnahme der Oleationenkonzentration in der Donorkammer auf eine lokale Aufkonzentration von Argininiumoleat auf der Oberfläche der funktionalisierten Korundpartikel abseits der Porenöffnungen sowie innerhalb der Poren zurückzuführen ist (siehe Abbildung 122.B, Kap. 4.4.3).

In Bezug auf die elektrodialytischen Messungen der pLys-MeI funktionalisierten ALOX-Membran aus Kapitel 4.3.8 kann zusammenfassend festgehalten werden, dass Imidazoliumgruppen in ihrer Chloridform zwar zunächst einen EOF in die Donorkammer verhindern, jedoch gleichzeitig aufgrund von zwei unterschiedlichen, bevorzugten Ladungstransporten (Migration von Argininiumionen und Grotthuß-Transport von Hydroxidionen) einen effektiven Oleationentransport in die Akzeptorkammer verhindern. Mit zunehmender Messzeit oder durch einen diffusionsbedingten Anionenaustausch von Chlorid mit Oleat erfolgt durch die Adsorption von überschüssigen Oleationen eine Umpolung des Oberflächenpotentials. Dies führt zur Dehydratation und zu einem Einsetzen des EOFs in Richtung Donorkammer. In diesem Fall zeigt die pVBC-ImCl funktionalisierte ALOX-Membran ein prinzipiell ein ähnliches Verhalten wie rein hydrophob beschichtete ALOX-Membranen (vgl. Abbildung 65, Kap. 4.3.2). Zusammenfassend ist festzuhalten, dass durch die tensidischen Eigenschaften des Oleations die Art der Oberflächenfunktionalisierung eine zunehmend untergeordnete Rolle spielt.

---

## 5 Experimentalteil

---

### 5.1 Allgemeine Angaben

---

#### 5.1.1 Gaschromatographischer Oleatnachweis [in Gegenwart von Albumin]

---

200  $\mu\text{l}$  einer Probe aus den elektrodialytischen Messungen werden in ein 1.5 mL Eppendorfgefäß überführt. [Bei vorhandenem Albumin werden 50  $\mu\text{l}$  Ethanol hinzugegeben, die Probe durchmischt und für 30 Minuten bei 50 °C inkubiert.] Daraufhin werden 50  $\mu\text{l}$  37 %ige Salzsäure und 300  $\mu\text{l}$  DCM hinzugegeben. [Im Falle von vorhandenem Albumin fällt sofort ein weißer flockiger Niederschlag aus.] Die Proben werden für zwei Stunden extrahiert. Dabei wird die Probe nach jeweils 30 Minuten mit einem Vortexmischer gut durchmischt. [Die Albumin enthaltenden Proben werden im Anschluss bei 4500 rpm zentrifugiert.] 200  $\mu\text{l}$  der unteren, organischen Phase werden in ein neues Eppendorfgefäß überführt und bei 70 °C bis zur Trockene eingeeengt. Auf die eingetrocknete Probe werden 200  $\mu\text{l}$  einer 10 mM n-Heptadecansäure (interner Standard) in Methanol und 10  $\mu\text{l}$  konzentrierte Schwefelsäure gegeben. Die Probe wird gut durchmischt und für eine halbe Stunde bei 70 °C inkubiert. Nach dem Abkühlen werden 400  $\mu\text{l}$  entsalztes Wasser und 300  $\mu\text{l}$  *iso*-Octan zu den Proben gegeben. Diese werden für zwei Stunden bei Raumtemperatur extrahiert und nach jeweils 30 Minuten mit Hilfe eines Vortexmischers durchmischt. Für die GC-Analytik werden 200  $\mu\text{l}$  der oberen *iso*-Oktanphase in ein entsprechendes Vial überführt.

Die verwendete Gaschromatographiesäule (30 M x 0.25 mm ID) ist eine unpolare mit Dimethylpolysiloxan beschichtete CP-Sil 8 CB Low Bleed Säule mit einer Filmstärke von 0.25  $\mu\text{m}$  (Varian). Als Trägergas wird Helium 5.0 (Reinheit > 99.999 Vol.%) mit einer Flussrate von 1 mL/min über die Säule geleitet. Das Injektionsvolumen beträgt 10  $\mu\text{L}$  und das Splitratio beträgt 50:1. Die Injektortemperatur beträgt konstant 240 °C. Die Säulentemperatur wird 4 Minuten nach der Injektion mit einer Heizrate von 4 °C/min von 210 auf 230 °C aufgeheizt. Die Auswertung erfolgt anhand der Software Saturn GC/MS Workstation Version 5.52 (Varian). In Abbildung 126 sind die Kalibriergeraden bzw. Kalibrierkurven mit den entsprechenden Fehler der einzelnen Datenpunkte (linke Diagramm) sowie die Abhängigkeit der ermittelten Anfangskonzentration  $DK(t=0)$ -Wert von der Extraktionszeit  $t_{\text{Extrakt}}$  dargestellt (rechte Diagramm).

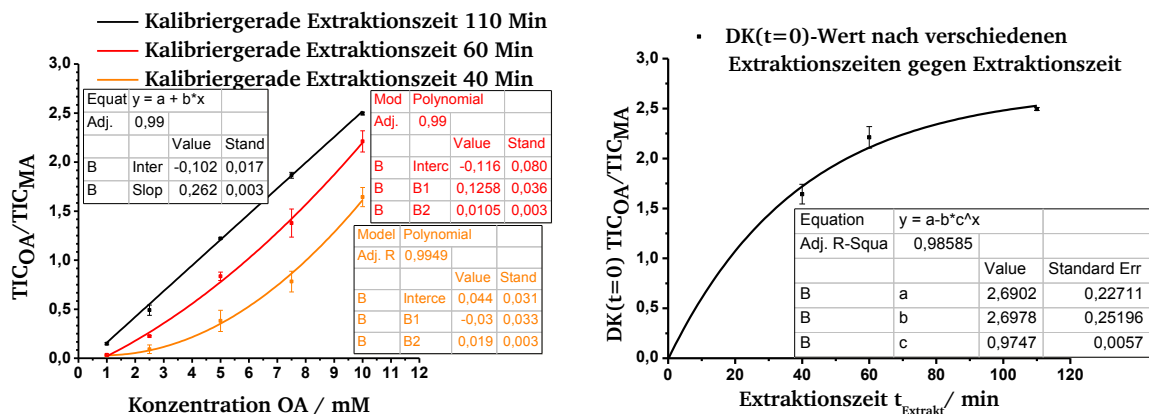


Abbildung 126: Fehlerabschätzung der Bestimmung der Oleationenkonzentration anhand verschiedenen Kalibriergeraden bzw. Kalibrierkurven (linkes Diagramm). Bestimmung der Abhängigkeit der Anfangskonzentration von der Extraktionszeit (rechtes Diagramm).

Die Anfangskonzentration der Donorkammerlösung  $DK(t=0)$  entspricht der angesetzten Stammlösung mit einer Oleatkonzentration von 10 mM. Etwaige Fehler bei der Abmessung der Ölsäure oder des internen Standards werden nicht berücksichtigt. Das rechte Diagramm verdeutlicht die Abhängigkeit des ermittelten Anfangskonzentration von der Extraktionszeit. Da eine standardisierte Aufarbeitung der Proben praktisch teilweise problembehaftet war, wird der gaschromatographisch ermittelte  $DK(t=0)$ -Wert mit Hilfe des rechten Diagramms nachträglich einer Extraktionszeit zugeordnet. Dabei ist zu beachten, dass auch eine schwankende Raumtemperatur einen signifikanten Einfluss auf die Extraktionen hat. Dieser Einfluss wird ebenfalls nicht berücksichtigt. Anhand der ermittelten Extraktionszeit wird jede Messreihe einer der entsprechenden Kalibriergeraden bzw. Kalibrierkurven zugeordnet. Der Maximalfehler der Kalibriergerade bzw. der Kalibrierkurven ergibt sich aus der Addition des Fehlers des Datenpunktes bei  $x = 10$  mM (Maximalfehler aus zwei Messpunkten) und dem größten Fehler eines der fünf Datenpunkte (Maximalfehler aus zwei Messpunkten). Damit ergeben sich die absoluten Maximalfehler zu 0,21 ( $t_{\text{extrakt}} = 40$  Minuten), 0,25 ( $t_{\text{extrakt}} = 60$  Minuten) und 0,07 ( $t_{\text{extrakt}} = 110$  Minuten). Für eine sinnvolle Fehlerabschätzung werden jedoch die relativen Fehler (bezogen auf den Datenpunkt bei  $x = 10$  mM der jeweiligen Kalibriergeraden bzw. Kalibrierkurve) herangezogen. Die relativen Fehler für die einzelnen Messreihen ergeben sich zu 13 % ( $t_{\text{extrakt}} = 30-50$  Minuten), 11 % ( $t_{\text{extrakt}} = 51-80$  Minuten) und 3 % ( $t_{\text{extrakt}} = 81-120$  Minuten).

Für spätere Messungen wird eine Extraktionszeit von 120 Minuten gewählt. Die entsprechenden Kalibriergeraden in Abwesenheit und in Anwesenheit sind in Abbildung 127 dargestellt.



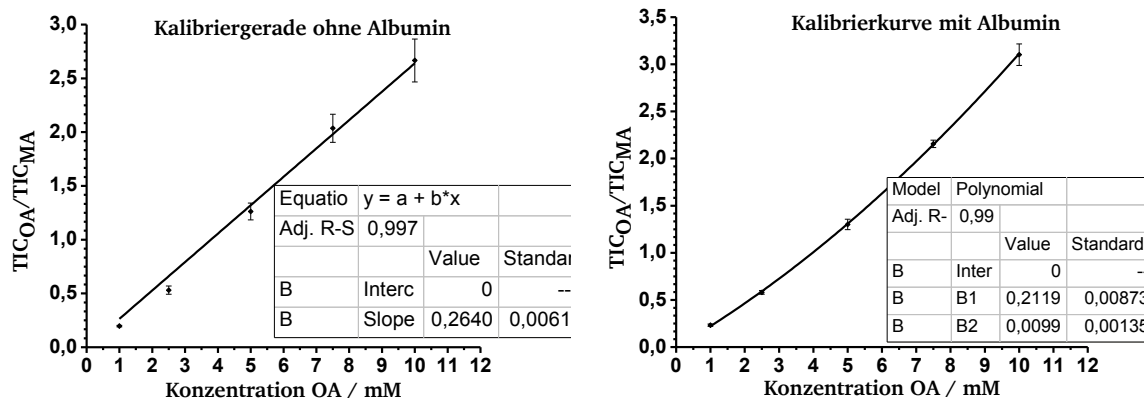


Abbildung 127: Kalibriergerade bzw. Kalibrierkurve der GC-Bestimmung mit den Fehlerbalken in Abwesenheit von Albumin (links) und in Anwesenheit von Albumin (rechts) im Zeitraum 08/2017 bis 11/2018.

Gegen Ende der Dissertation kam es aus unbekannten Gründen zu einer deutlichen Verschlechterung der Messgenauigkeit. Die erhaltenen Kalibriergeraden sind in Abbildung 128 dargestellt.

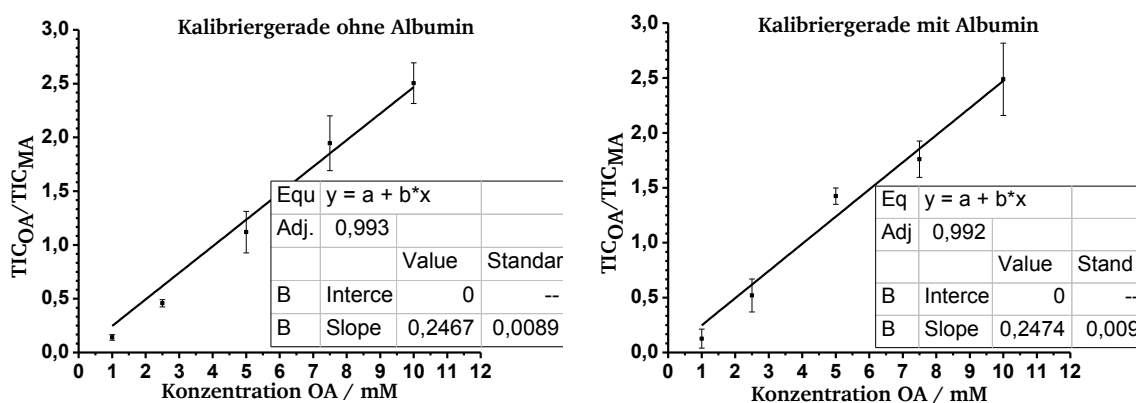


Abbildung 128: Kalibriergerade der GC-Bestimmung mit den Fehlerbalken in Abwesenheit von Albumin (links) und in Anwesenheit von Albumin (rechts) im Zeitraum 05/2018 bis 01/2019.

Die ermittelten Teilchenstromdichten der Oleationen sind unter Angabe des jeweiligen Fehlers entsprechend angegeben.

### 5.1.2 Photospektrometrischer Albuminnachweis<sup>[214]</sup>

Eine Lösung aus 240 mg Natriummolybdat  $Na_2MoO_4 \cdot 2 H_2O$  in 100 ml Wasser und eine Lösung aus 30 mg Pyrogallolphthalein in 50 ml Methanol werden vorbereitet. Zu 900 ml entsalztem Wasser in einem 1 L-Erlenmeyerkolben werden unter Rühren sukzessive 5.9 g Bernsteinsäure, 0.14 g Natriumoxalat und 0.5 g Natriumbenzoat gegeben. Zu der Lösung werden 40 ml der methanolischen Pyrogallolphthalein-Lösung und 4 ml der Natriummolybdat-Lösung hinzugegeben. Der pH-Wert wird durch Zutropfen von 40 ml 0.1 N HCl auf einen Wert von 2.5 eingestellt. Die Lösung wird in einem 1 L-Messkolben überführt und mit entsalztem Wasser auf 1 L aufgefüllt. Die Reagenzlösung wird bis zur Verwendung im Kühlschrank gelagert.

Zum spektroskopischen Nachweis von Albumin werden 4 mL der Reagenzlösung in eine UV-Vis-Küvette überführt. Mit Hilfe einer Eppendorfpipette werden 50  $\mu\text{L}$  einer Probe aus den elektrodialytischen Messungen hinzugegeben und die Lösung wird durchmischt. Nach 20 Minuten erfolgt die Messung der Absorption bei einer Wellenlänge von 600 nm. In Abbildung 129 ist die Kalibriergerade für die Albuminbestimmung dargestellt.

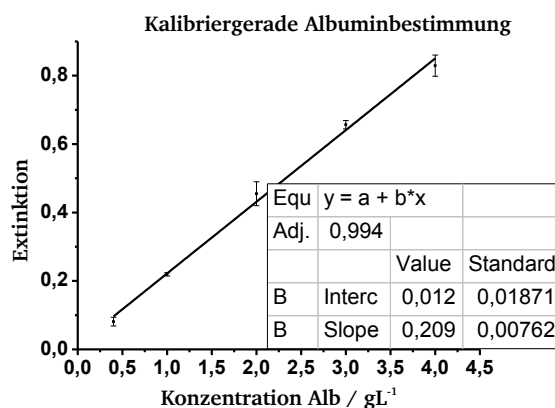


Abbildung 129: Kalibriergerade der Bestimmung der Albuminkonzentration.

Die Datenpunkte wurden aus jeweils zwei Messpunkten bestimmt. Die Fehlerbalken entsprechend der doppelten Standardabweichung. Der größte Wert ( $2\sigma_{\max}=0.03493$ ) wird als Maximalfehler bestimmt. Der relative Fehler (bezogen auf den Datenpunkt bei  $x=4\text{ g/L}$ ) ist damit 5 % und wird als Wert für den Fehler für die Messreihen herangezogen.

### 5.1.3 Liste der verwendeten Geräte

**GC-MS Apparatur** Saturn 2100T MS (Varian)

**IR-Spektrometer** Nicolet 6700 (Thermo Fisher Scientific)

**Kontaktwinkelmessgerät** DSA30 (Krüss GmbH)

**Rasterelektronenmikroskop** XL30 FEG (Philips)

**Thermogravimetriemessgerät** TG209 F1 (Netzsch)

**Quecksilber-Porosimeter** Pascal 140, Pascal 440 (Thermo Fisher Scientific)

**NMR-Spektrometer** 300 MHz Avance III NMR Spektrometer, 500 MHz NMR Spektrometer DRX 500 (Bruker BioSpin GmbH)

---

## 5.1.4 Verwendete Materialien und Chemikalien

---

Als Trägermaterialien für die in dieser Arbeit hergestellten Membranen werden zwei Arten von porösem Aluminiumoxid eingesetzt. Hierbei werden Whatman Anodisc-Filtermembranen mit einem Durchmesser von 13 mm und einer nominellen Porengröße von  $0.1\ \mu\text{m}$  als kommerziell erhältliche PAOX-Membranen verwendet. Desweiteren werden Ultra- und Mikrofiltrationskeramiken der Firma Kerafol als ALOX-Membranen eingesetzt. Diese werden auf die gewünschten Größe zugeschnitten.

Die Aluminiumoxidmembranen werden vor dem Gebrauch zunächst für eine Stunde mit leicht siedender  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung (30 %ig) behandelt. Im Anschluss werden die Aluminiumoxid-Membranen zweimal mit siedendem, entsalztem Wasser für jeweils eine weitere Stunde behandelt. Die Aluminiumoxidmembranen werden im Heizschrank bei  $100\ ^\circ\text{C}$  getrocknet und bis zur Verwendung in einem geschlossenen Gefäß gelagert.

Alle verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel werden, wenn nicht anders beschrieben, ohne weitere Aufarbeitung oder Aufreinigung eingesetzt. Die Trocknung der Lösungsmittel erfolgt durch eine Lagerung über aktiviertem Molsieb und einer anschließenden Destillation über den geeigneten Trocknungsmitteln. Die destillierten Lösungsmittel werden bis zur Verwendung über aktiviertem Molsieb unter Inertgasatmosphäre gelagert.

---

## 5.2 NCA-Funktionalisierung von porösen Aluminiumoxidmembranen

---

---

### 5.2.1 Silanisierung von Aluminiumoxidmembranen mit 3-Aminopropyltrimethoxysilan (APTMS)

---

Es werden 5 mL APTMS mittels Kugelrohr-Destillation aufgereinigt und bis zur Verwendung in einem Schlenkrohr unter Inertgasatmosphäre gelagert.

0.1 mL APTMS werden in 5 mL getrocknetem Toluol in einem ausgeheizten Schlenkkolben unter Inertgas gelöst. Dazu werden bis zu fünf PAOX-Membranen oder bis zu drei ALOX-Membranen gegeben und für 18 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Im Anschluss werden die Aluminiumoxidmembranen dreimal mit Toluol gewaschen und vorsichtig getrocknet. Für die Quervernetzung der Silanschicht werden die Membranen unter Inertgasatmosphäre auf  $120\ ^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach zwei Stunden werden die Aluminiumoxid-Membranen unter Vakuum für weitere zwei Stunden erhitzt. Danach werden diese bis zur Verwendung in einem Rundkolben unter Inertgasatmosphäre gelagert.

APTMS-PAOX-Membran: IR (Transmission),  $\nu$ : 3276 bw, 2932 bw, 1563 vw,  $1469\ \text{cm}^{-1}$ .

APTMS-ALOX-Membran: IR (Ulbricht-Kugel),  $\nu$ : 6477 bw, 5809 w, 5641 w, 4933 w, 4356 w,  $4301\ \text{cm}^{-1}$ .

---

## 5.2.2 Anbindung von Polydopamin (PDOPA) an PAOX-Membranen

---

12.1 mg (0.1 mmol) Tris(hydroxymethyl)aminomethan (TRIS) werden in 10 mL entsalztem Wasser gelöst und mit 2  $\mu$ L konzentrierter HCl versetzt (TRIS-Puffer 10mM/ pH 8.5). Unter leichtem Rühren werden 20 mg (0.1 mmol) Dopaminhydrochlorid zu der Lösung zugefügt. Direkt im Anschluss wird eine unmodifizierte PAOX-Membran hinzu gegeben. Die Lösung färbt sich innerhalb weniger Minuten leicht braun. Nach 30 Minuten wird die nun dunkelbraune Lösung abgezogen und die Membran gründlich mit entsalztem Wasser gespült. Nach einer Trocknung bei 70 °C an der Luft weist die Membran eine leicht bräunliche Färbung auf.

---

## 5.2.3 Anbindung von Polyethylenimin (PEI) an PAOX-Membranen

---

0.2 mL PEI ( $M_n$ =10.000 g/mol, verzweigt) werden mit Hilfe eines Ultraschalbades in 9 mL Methanol gelöst. Eine unmodifizierte PAOX-Membran wird in die Lösung gegeben und für 2 h bei Raumtemperatur inkubiert. Im Anschluss wird die PAOX-Membran im Ultraschallbad mit Methanol gespült und bei 70 °C im Trockenschrank getrocknet.

---

## 5.2.4 Synthese von N-Carbonsäureanhydriden von $\alpha$ -Aminosäuren (NCA)<sup>[111]</sup>

---

5 g der freien  $\alpha$ -Aminosäure werden in einem ausgeheizten 500 mL-Dreihalskolben vorgelegt und für eine Stunde vorsichtig im Vakuum getrocknet. Im Anschluss werden 60 mL getrocknetes THF zugefügt. Im Falle des Z-Lysins werden noch zusätzlich 1 Moläquivalent  $\alpha$ -Pinen hinzugegeben. Danach werden zunächst 1/3 Moläquivalente (bezogen auf die Stoffmenge der eingesetzten Aminosäure) Triphosgen abgewogen und unter leichtem Rühren zu der Suspension gegeben. Aufgrund der sehr hohen Toxizität des Triphosgens müssen diese Schritte zwingend im Abzug durchgeführt werden. Die Suspension wird auf 50 °C unter Rückfluss erhitzt. Im Falle des Z-Lysins entsteht bei Zugabe des Triphosgens zunächst ein viskoses Gel. Das Gel verflüssigt sich innerhalb einer halben Stunde. Hierbei sollte das Triphosgen zügig in kleineren Portionen zu der Suspension gegeben werden. Die entstehende Salzsäure wird über eine angeschlossene Waschflasche mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung mit einem zwischengeschalteten Blasenähler abgeleitet. Sofern die Suspension nicht aufklart und keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist, werden nach je 10 Minuten 100 mg Portionen Triphosgen hinzugegeben bis die Lösung klar wird. Bleibt die Lösung nach Zugabe von fünf bis sieben 100 mg Portionen Triphosgen nach einer Stunde noch trüb, wird diese im Anschluss über aktiviertem Kieselgur in einer Umkehrfritte unter Inertgasatmosphäre filtriert. Die klare Lösung wird nun unter Rühren zu 250 mL getrockneten n-Pentan gegeben. Der entstandene weiße flockige Niederschlag wird über einer Umkehrfritte abfiltriert und dreimal mit jeweils 10 mL absolutem n-Pentan gewaschen. Der getrocknete Feststoff wird aus absolutem THF und getrocknetem n-Pentan dreimal umkristallisiert. Der erhaltene Feststoff wird im Anschluss in der Umkehrfritte bei -28 °C unter Inertgasatmosphäre gelagert.

---

Glutaminsäure- $\gamma$ -benzylester-NCA:  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{THF-d}_8$ ),  $\delta$ : 2.01 (m, 1H), 2.15 (m, 1H), 2.52 (t, 2H), 4.39 (tt, 1H), 5.11 (s, 2H), 7.31 (m, 5H), 7.92 (s, 1H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{THF-d}_8$ ),  $\delta$ : 22.85, 24.75, 52.16, 123.66, 123.82, 124.03, 132.26, 167.14 ppm. MS (EI),  $m/z$ : 263 ( $[\text{M}]^+$ ). Schmelzpunkt: 96-97 °C.

Z-Lysin-NCA:  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{THF-d}_8$ ),  $\delta$ : 1.32 (m, 4H), 1.69 (m, 2H), 3.01 (m, 2H), 4.18 (m, 1H), 4.91 (s, 2H), 6.32 (s, 1H), 7.15 (m, 5H), 7.84 (s, 1H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{THF-d}_8$ ),  $\delta$ : 22.03, 29.45, 31.45, 40.25, 57.24, 65.51, 127.42, 127.61, 128.04, 131.72, 151.84, 156.25, 170.72 ppm. IR (Totalreflexion),  $\tilde{\nu}$ : 3339 s, 3245 m, 3063 w, 3031 w, 2940 m, 2863 m, 1857 w, 1805 m, 1772 s, 1744 m, 1686 s, 1529 s, 1319 w, 1259 m, 1246 m, 1141 m, 939 m, 922 m  $\text{cm}^{-1}$ . MS (EI),  $m/z$ : 306 ( $[\text{M}]^+$ ). Schmelzpunkt: 100-102 °C.

Phenylalanin-NCA:  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{THF-d}_8$ ),  $\delta$ : 2.86 (dd, 1H), 3.06 (dd, 1H), 4.48 (m, 1H), 7.17 (m, 5H), 7.80 (s, 1H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{THF-d}_8$ ),  $\delta$ : 37.63, 58.58, 126.97, 127.14, 128.45, 129.23, 135.87, 151.55, 170.07 ppm. IR (Totalreflexion),  $\tilde{\nu}$ : 3281 s, 3064 w, 3028 w, 1833 m, 1797 w, 1770 s, 1497 w, 1366 m, 1303 m, 1295 m, 1116 m, 1096 w, 946 m, 916 s  $\text{cm}^{-1}$ . MS (EI),  $m/z$ : 191 ( $[\text{M}]^+$ ). Schmelzpunkt: 93-94 °C.

---

## 5.2.5 NCA-Funktionalisierung von Aluminiumoxidmembranen

---

Es werden 0.125 bis 0.500 mmol des Aminosäure-NCAs unter Inertgasatmosphäre abgewogen und in einen ausgeheizten 100 mL-Schlenkkolben überführt. Das NCA wird in 5 mL getrocknetem Lösungsmittel gelöst. Im Anschluss werden die APTMS funktionalisierten Aluminiumoxidmembranen zur Lösung hinzugegeben und für 72 h bei Raumtemperatur inkubiert. Dabei werden bis zu fünf PAOX-Membranen und bis zu drei ALOX-Membranen mit der NCA-Lösung beschichtet. Zur Aufreinigung werden die Aluminiumoxidmembranen dreimal mit dem verwendeten Lösungsmittel und mit Hilfe eines Ultraschallbad behandelt. Alternativ erfolgt eine Inkubation in einem Gemisch aus Chloroform und Dichloressigsäure (80:20 %v/v) für 18 Stunden bei Raumtemperatur unter gelegentlichem Schwenken.

Polyglutaminsäure- $\gamma$ -benzylester-PAOX-Membran: IR (Totalreflexion),  $\tilde{\nu}$ : 3292 s, 3121 w, 3035 w, 2954 w, 1733 s, 1652 m, 1549 m, 1455 w, 1391 w  $\text{cm}^{-1}$ .

Polyglutaminsäure- $\gamma$ -benzylester-ALOX-Membran: NIR (Ulbricht-Kugel),  $\tilde{\nu}$ : 8753 w, 8437 w, 7079 w, 6498 m, 6339 w, 5959 s, 5722 m, 5241 w, 4859 m, 4673 m, 4673 m, 4583 m, 4391 m, 4250 m, 4059 s  $\text{cm}^{-1}$ .

Poly-Z-Lysin-PAOX-Membran: IR (Totalreflexion),  $\tilde{\nu}$ : 3296 s, 3064 w, 3036 w, 2939 m, 2865 w, 1994 s, 1650 s, 1536 s, 1455 w, 1247 m, 1135 w  $\text{cm}^{-1}$ .

Poly-Z-Lysin-ALOX-Membran: NIR (Ulbricht-Kugel),  $\tilde{\nu}$ : 6719 w, 6535 w, 5957 m, 5718 w, 4865 s, 4672 m, 4620 m, 4582 m, 4362 s, 4269 m, 4060 s  $\text{cm}^{-1}$ .

Polyphenylalanin-PAOX-Membran: IR (Totalreflexion),  $\tilde{\nu}$ : 3285 s, 3062 w, 3029 w, 2929 w, 1659 s, 1544 s, 1496 w, 1455 m  $\text{cm}^{-1}$ .

Polyphenylalanin-ALOX-Membran: NIR (Ulbricht-Kugel),  $\tilde{\nu}$ : 8752 w, 6580 m, 6324 w, 5955 s, 5728 m, 5588 vw, 5506 vw, 5241w, 4942 w, 4847 m, 4667 m, 4610 m, 4575 m, 4364 m, 4256 m, 4056 s, 4040 s  $\text{cm}^{-1}$ .



---

### 5.2.6 Entschätzung von Poly-Z-Lysin-Filmen

---

In einem 100 mL-Schlenkkolben werden 5 mL getrocknetes DCM und 136  $\mu\text{L}$  (192 mg, 1 mmol) Trimethylsilyljodid (TMSI) gegeben. Die Poly-Z-Lysin funktionalisierten Aluminiumoxidmembranen werden unter Inertgasatmosphäre hinzugegeben und für 15 h bei Raumtemperatur inkubiert. Die Membranen werden im Anschluss gründlich mit getrocknetem DCM gespült. Anschließend werden vorsichtig 5 mL Methanol hinzugegeben. Die zuvor leicht rot-braun gefärbten Membranen entfärben sich daraufhin. Die Membranen werden abschließend dreimal mit Methanol gewaschen und unter Inertgasatmosphäre getrocknet.

Polylysin-PAOX-Membran: IR (Totalreflexion),  $\nu$ : 3439 bs, 3288 s, 3063 bs, 2946 bm, 1650 s, 1548 s, 1466 w  $\text{cm}^{-1}$ .

Polylysin-ALOX-Membran: NIR (Ulbricht-Kugel),  $\nu$ : 5824 bw, 5725 w, 5071 bm, 4853 w, 4594 m, 4422 w, 4358 m, 4303 w  $\text{cm}^{-1}$ .

---

### 5.2.7 Freilätzung der Aluminiumoxid-Membranen mit Sauerstoffplasma

---

Im Falle von zugesetzten Porenoberflächen der ALOX-Membranen werden die beiden externen Porenoberflächen jeweils für 30 Minuten mit einem Sauerstoffplasma (MFC 60 %, Leistung 100 %) behandelt. Dabei ist darauf zu achten, dass die Temperatur innerhalb der Kammer nicht über 100 °C steigt.

---

### 5.2.8 Umsetzung von pLys funktionalisierten Aluminiumoxidmembranen mit Pyrazol-1-carboxamidinmonohydrochlorid

---

150 mg (1 mmol) Pyrazol-1-carboxamidinmonohydrochlorid und 200  $\mu\text{L}$  (152 mg, 1.2 mmol) Diisopropylethylenamin (Hünig-Base) werden zu 5 mL DMF in ein Rollrandglas gegeben. Die Polylysin funktionalisierten Aluminiumoxidmembranen werden hinzugegeben, worauf diese sich komplett entfärben. Die Lösung wird für 15 h auf 100 °C erhitzt. Im Anschluss werden die Membranen zweimal mit DMF und zweimal mit Methanol gewaschen.

Polylysin-Guanidin-PAOX-Membran: IR (Totalreflexion),  $\nu$ : 3307 bs, 3183 bs, 3108 bw, 2944 w, 2867 w, 1651 s, 1546 s, 1459 w  $\text{cm}^{-1}$ .

Polylysin-Guanidin-ALOX-Membran: IR (Ulbricht-Kugel),  $\nu$ : 6572 bm, 6177 vw, 5848 w, 5725 w, 4980 bm, 4873 w, 4425 w, 4364 m, 4045 bw  $\text{cm}^{-1}$ .

---

### 5.2.9 Umsetzung von pLys funktionalisierten Aluminiumoxidmembranen mit Iodmethan

---

560  $\mu\text{L}$  (1.27g, 9 mmol) Iodmethan und 756 mg (9 mmol)  $\text{NaHCO}_3$  werden in 6 mL trockenes Ethanol gegeben. Zu der Suspension wird eine pLys funktionalisierte Aluminiumoxidmembran gegeben und für 24 Stunden bei Raumtemperatur und gelegentlichen Schwenken inkubiert. Im Anschluss wird die Aluminiumoxidmembran dreimal mit jeweils 10 mL Ethanol gewaschen. Daraufhin wird die Membran in eine Diethylenamin Lösung (10 %v/v in Ethanol) gegeben und für weitere 25 Stunden inkubiert. Danach wird diese dreimal mit jeweils 10 mL Ethanol gewaschen. Im Anschluss wird die Aluminiumoxidmembran in 10 mL einer 1 M NaCl

---

Lösung für 18 Stunden bei 50 °C inkubiert. Nach dreimaligem Waschen mit jeweils 10 mL entsalztem Wasser und einmaligen Waschen mit Methanol wird die Aluminiumoxidmembran getrocknet und bis zur Verwendung in einem geschlossenen Gefäß aufbewahrt.

Polylysin-MeI-ALOX-Membran: IR (Ulbricht-Kugel),  $\nu$ : 6511 bm, 5816 m, 5721 m, 5110 bm, 4918 bw, 4860 m, 4589 bw, 4427 m, 4362 m, 4270 bw  $\text{cm}^{-1}$ .

---

#### **5.2.10 Umsetzung von pLys funktionalisierten Aluminiumoxidmembranen mit Benzylbromid**

---

1.5 mL (2.16 g, 12.6 mmol) Benzylbromid werden zu 4.5 mL (3.42 g, 26.5 mmol) Diisopropylethylenamin in einem 50 mL Rollrandglas gegeben. Die Polylysin funktionalisierte Aluminiumoxidmembran wird anschließend zu der Lösung hinzugegeben. Die Lösung wird für 18 h auf 100 °C erwärmt. Es bildet sich ein farbloser Feststoff. Der Feststoff wird mit Ethanol gelöst und die Aluminiumoxidmembran im Anschluss dreimal mit je 10 mL Ethanol für jeweils eine Stunde unter gelegentlichem Schwenken gewaschen. Die Aluminiumoxidmembran wird getrocknet und in einem verschlossenen Gefäß aufbewahrt.

Polylysin-Benzyl-PAOX-Membran: IR (Transmission),  $\nu$ : 3295 s, 3083 w, 3061 w 3027 w, 2940 m, 2862 w, 2798 w, 1653 s, 1544 s, 1494 w, 1459 m, 1367 w  $\text{cm}^{-1}$ .

Polylysin-Benzyl-ALOX-Membran: IR (Ulbricht-Kugel),  $\nu$ : 5945 bs, 5709 w, 4858 m, 4663 m, 4610 m, 4574 m, 4406 w, 4351 s, 4159 m, 4112 w, 4059 m  $\text{cm}^{-1}$ , Kontaktwinkel gegenüber Wasser:  $126.6 \pm 1.0^\circ$  (Seite A),  $123.4 \pm 3.7^\circ$  (Seite B).

---

#### **5.2.11 Umsetzung von pLys funktionalisierten Aluminiumoxidmembranen mit 1-Ioddodecan**

---

1.5 ml (1.80 g, 6.1 mmol) 1-Ioddodecan werden zu 4 mL (3.04 g, 23.5 mmol) Diisopropylethylenamin in einem Rollrandglas gegeben. Die Polylysin funktionalisierte Aluminiumoxid-Membran wird hinzugegeben. Die Lösung wird für 18 h auf 100 °C erhitzt. Im Anschluss wird die Membran dreimal mit jeweils 10 mL Ethanol für eine jeweils eine Stunde unter gelegentlichem Schwenken gewaschen.

Polylysin-C12-PAOX: IR (Transmission),  $\nu$ : 3292 s, 3066 bw, 2927 s, 2858 w, 1651 s, 1545 s, 1458 m, 1369 w  $\text{cm}^{-1}$ .

Polylysin-C12-ALOX-Membran: IR (Ulbricht-Kugel),  $\nu$ : 5787 s, 5679 m, 5119 bw, 4861 m, 4587 bw, 4410 w, 4331 s, 4258 m, 4194 w  $\text{cm}^{-1}$ .

---

### 5.3 Funktionalisierung von ALOX-Membranen mit Poly-1-vinylbenzyl-3-methylimidazoliumchlorid

---

#### 5.3.1 Silanisierung von ALOX-Membranen mit 3-(Methacryloyloxy)propyltrimethoxysilan

---

0.1 mL MAPTMS sowie 1 mg 4-*tert*-Butylbrenzcatechin werden mit 5 mL getrocknetem Toluol in einen ausgeheizten 100 mL-Schlenkkolben gegeben. Zu der Lösung wird eine ALOX-Membran hinzugegeben und für 24 Stunden auf 40 °C erwärmt. Die Lösung wird im Anschluss abgezogen und die ALOX-Membran einmal mit 5 mL Ethanol gewaschen. Die ALOX-Membran wird vorsichtig im Vakuum bei 50 °C für 18 h getrocknet und im Anschluss bis zur Verwendung in einem geschlossenen Gefäß aufbewahrt.

MATMS-ALOX-Membran: IR (Ulbricht-Kugel),  $\nu$ : 6169 w, 5940 vw, 5899 vw, 4749 w, 4476 vw, 4405 m, 4328 w, 4088 vw, 4052 vw  $\text{cm}^{-1}$ , Kontaktwinkel gegenüber Wasser:  $117.5 \pm 1.9^\circ$  (Seite A),  $116.4 \pm 1.2^\circ$  (Seite B).

---

#### 5.3.2 Synthese und Anbindung von 2-(4-(chloromethyl)phenyl)-2-((2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)oxy)ethylbenzoat (Alkoxyamin)<sup>[287,288]</sup>

---

20 mL Vinylbenzylchlorid werden destillativ aufgereinigt (Ölbadtemperatur 55 °C bei 0.1 mbar, Kühlfalltemperatur -95 °C). Das Vinylbenzylchlorid wird im Anschluss zügig verbraucht. 2 g Dibenzoylperoxid (DBPO, stabilisiert mit Wasser) werden in 5 mL Chloroform suspendiert. Die trübe organische Phase wird abgezogen und filtriert. Das klare Filtrat wird in ein 50 mL Rollrandglas überführt, vorsichtig mit 15 mL Methanol überschichtet und für 24 Stunden im Kühlschrank bei minus 6 °C gelagert. Die entstandenen farblose Nadeln werden abfiltriert, mit wenig Methanol gewaschen und an der Luft getrocknet. Das Dibenzoylperoxid wird im Dunkeln bei minus 28 °C gelagert und zügig verbraucht.

15 mL (16.25 g, 106.4 mmol) VBC werden in einem ausgeheizten Schlenkkolben vorgelegt. Im Anschluss werden 450 mg (1.9 mmol) Dibenzoylperoxid und 726 mg (4.6 mmol) TEMPO hinzugegeben. Die Lösung wird durch dreimaliges Einfrieren und Auftauen im Vakuum entgast. Die Lösung wird für 18 Stunden auf 80 °C erhitzt. Im Anschluss wird das überschüssige VBC im Vakuum bei 40 °C mittels einer Kühlfalle abdestilliert. Der ölige Rückstand wird in 5 mL Dichlormethan aufgenommen und über Kieselgel säulenchromatographisch aufgereinigt. Als Laufmittel wird ein Gemisch aus Hexan und Dichlormethan (70/30 %v/v) verwendet, wobei der Anteil an Dichlormethan graduell auf 100 % erhöht wird. Es werden 228 mg eines farblosen Öls erhalten. Die Ausbeute beträgt 23 % (bezogen auf die entstehenden Benzoyloxyradikale).

Alkoxyamin:  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 0.69-1.46 (m, 18H), 4.44 (dd, 1H), 4.51 (s, 2H), 4.74 (dd, 1H), 4.99 (dd, 1H), 7.27-7.35 (m, 6H), 7.43-7.48 (m, 1H), 7.83 (m, 2H) ppm. IR (Totalreflexion),  $\nu$ : 3061 w, 3005 w, 2972 s, 2931 vs, 2871 m, 2848 w, 1719 vs, 1602 m, 1584 w, 1451 s, 1375 m, 1361 m, 1314 w, 1266 vs, 1176 m, 1111 s, 1069 m, 1026 m, 974 m, 933 m, 827 w, 804 w, 754 s, 709 vs, 685 s, 676  $\text{cm}^{-1}$ .

---

200 mg (0.47 mmol) des Alkoxyamins und 80  $\mu\text{L}$  (60.8 mg, 0.47 mmol) Diisopropylethylenamin werden in 5 ml getrockneten Toluol gelöst. Im Anschluss wird eine APTMS funktionalisierte ALOX-Membran zu der Lösung hinzugegeben und für 24 Stunden auf 75 °C erwärmt. Die ALOX-Membran wird anschließend dreimal mit Toluol gewaschen, vorsichtig im Vakuum getrocknet und bis zur Verwendung in einem geschlossenen Gefäß aufbewahrt.

Alkoxyamin-ALOX-Membran: IR (Ulbricht-Kugel),  $\nu$ : 5919 bw, 5734 bw, 4613 w, 4357 m, 4322 m, 4064  $\text{w cm}^{-1}$ , Kontaktwinkel gegenüber Wasser:  $126.8 \pm 1.5^\circ$  (Seite A),  $123.6 \pm 1.3^\circ$  (Seite B).

---

### 5.3.3 Anbindung von pVBC mittels "grafting through" und "grafting from"

---

Die Aufreinigung des Vinylbenzylchlorids und des Dibenzoylperoxids erfolgt analog zu den in Kapitel 5.3.2. beschriebenen Prozeduren.

3 mL (3.25 g, 21.3 mmol) Vinylbenzylchlorid, 99.8 mg (0.64 mmol) TEMPO und 15.5 mg (64.0  $\mu\text{mol}$ ) DBPO werden in ein ausgeheiztes und speziell angefertigtes Schlenkrohr gegeben. Im Falle der APTMS vorfunktionalisierten ALOX-Membran werden zusätzlich 150  $\mu\text{L}$  (114 mg, 0.88 mmol) Diisopropylethylamin hinzugegeben. Die Lösung wird durch dreimaliges Einfrieren und Auftauen im Vakuum entgast. Im Anschluss wird die vorfunktionalisierten ALOX-Membranen (APTMS oder MAPTMS) unter Inertgasatmosphäre zu der Lösung gegeben. Die Lösung wird für 2 Stunden auf 80 °C und anschließend für weitere 18 Stunden auf 110 °C erhitzt. Die verfestigte Lösung wird mehrmals mit je 5 mL Dichlormethan versetzt. Diese Prozedur wird so oft wiederholt bis kein Feststoff mehr zu erkennen ist. Im Anschluss wird die Membran dreimal für je 2 Stunden mit jeweils 5 mL Dichlormethan unter gelegentlichem Schwenken behandelt. Die ALOX-Membran wird vorsichtig im Vakuum getrocknet und bis zur Verwendung in einem geschlossenen Gefäß aufbewahrt.

pVBC-ALOX-Membran: IR (Ulbricht-Kugel),  $\nu$ : 5963 bw, 5820 w, 5727 vw, 5651 vw, 5065 bm, 4611 m, 4432 m, 4361 w, 4313 m, 4054  $\text{w cm}^{-1}$ .

---

### 5.3.4 Umsetzung einer pVBC-ALOX-Membran mit 1-Methylimidazol

---

Eine pVBC-ALOX-Membran wird mit 3 mL 1-Methylimidazol für 15 h bei 50 °C in einem Rollrandglas inkubiert. Anschließend wird die Membran dreimal mit je 5 mL Ethanol unter gelegentlichem Schwenken behandelt und vorsichtig im Vakuum getrocknet. Die ALOX-Membran wird unter Inertgasatmosphäre in einem geschlossenen Gefäß aufbewahrt.

pVBC-1MeImCl-ALOX-Membran: IR (Ulbricht-Kugel),  $\nu$ : 6180 m, 5923 bm, 5093 bs, 4674 w, 4609 m, 4426 s, 4252 w, 4161 bw, 4055  $\text{s cm}^{-1}$ .

---

### 5.3.5 Umsetzung einer APTES-PAOX-Membranen mit 2-Bromo-2-Methylpropionylbromid

---

5 mL getrocknetes DCM werden in einem ausgeheizten 100 mL-Schlenkkolben vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 0.5 mL (0.93 g, 4.05 mmol) 2-Bromo-2-methylpropionylbromid (BiBB), 750  $\mu$ L (570 mg, 4.41 mmol) Diisopropylethylenamin und eine APTMS funktionalisierte ALOX-Membran unter Inertgasatmosphäre hinzugegeben. Die Lösung wird für weitere 2 Stunden gekühlt und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 4 Stunden wird die dunkelgrüne bis braune Lösung abgezogen und die ALOX-Membran wird dreimal mit jeweils 5 mL Dichlormethan behandelt. Die ALOX-Membran wird vorsichtig im Vakuum getrocknet unter Inertgasatmosphäre gelagert.

BiBB-ALOX-Membran: IR (Ulbricht-Kugel),  $\nu$ : 5916 vw, 5808 bw, 5649 vw, 4895 m, 4605 bm, 4364 m, 4305 vw  $\text{cm}^{-1}$ .

---

### 5.3.6 Synthese von 1-(4-Vinylbenzyl)-3-methylimidazolium bis(trifluormethansulfonyl)-imid (VBC-MeImTf<sub>2</sub>N)

---

2.50 mL (2,71 g, 17.7 mmol) Vinylbenzylchlorid (VBC) werden in 5 mL Toluol gelöst. Zu der Lösung werden 1.55  $\mu$ L (1.60 g, 19,4 mmol) 1-Methylimidazol hinzugegeben. Die Lösung wird für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dabei scheidet sich eine hellgelbe, ölige Phase am Kolbenboden ab. Das Lösungsmittel wird abdekantiert, das ölige Rohprodukt dreimal mit jeweils 5 mL Toluol gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Dabei werden 2.62 g (11.2 mmol) einer zähen, hellgelben Masse erhalten. Die Ausbeute beträgt 63 %.

VBC-MeImCl: <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 3.61 (s, 3H), 4.84 (d, 1H), 5.20 (s, 2H), 5.31 (d, 1H), 6.23 (dd, 1H), 7.02 (dd, 4H), 7.24 (t, 1H), 7.30 (t, 1H), 10.00 (s, 1H) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 36.15, 52.43, 115.13, 122.07, 123.59, 126.76, 128.54, 132.80, 136.15, 137.44, 138.91 ppm. IR (ATR),  $\nu$ : 3381 s, 3139 w, 3057 s, 2825 w, 1628 m, 1560 s, 1513 m, 1450 m, 1159 s, 994 m, 915 m, 859 m, 830 m  $\text{cm}^{-1}$ . MS (ESI), m/z: 199 ([M-Cl]<sup>+</sup>).

2.50 g (10.7 mmol) VBC-MeImCl und 3.36 g (11.7 mmol) Lithiumbis(trifluormethansulfonyl)imid werden jeweils in 5 mL destilliertem Wasser gelöst. Die Lösung wird langsam unter Rühren zu der VBC-MeImCl-Lösung gegeben. Dabei bildet sich sofort eine weiße, ölige Suspension aus. Die Suspension wird bei Raumtemperatur 18 Stunden gerührt. Die ölige Phase wird mit 30 mL Ethylacetat aufgenommen. Die organische Phase wird zweimal mit jeweils 20 mL destilliertem Wasser gewaschen und im Anschluss über wasserfreiem MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer eingengt. Im Anschluss wird das Lösungsmittel vorsichtig im Vakuum entfernt. Es werden 3.85 g (8.03 mmol) eines zähen Öls erhalten. Die Ausbeute beträgt 75 %.

VBC-MeImTf<sub>2</sub>N: <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>),  $\delta$ : 3.87 (s, 3H), 5.31 (d, 1H), 5.42 (s, 2H), 5.87 (d, 1H), 6.75 (dd, 1H), 7.47 (dd, 4H), 7.70 (t, 1H), 7.77 (t, 1H), 9.20 (s, 1H) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>),  $\delta$ : 35.78, 51.69, 115.10, 118.24, 120.80, 122.29, 123.67, 126.61, 128.43, 134.09, 135.88, 137.16, 137.88 ppm. IR (Totalreflexion),  $\nu$ : 3154 s, 3117 w,



3096 w, 1630 w, 1574 m, 1562 m, 1347 s, 1329 s, 1226 w, 1178 vs, 1132 s, 1051 s, 994 m 920 m, 831 bm, 739 m, 611 s, 599m, 569 m, 509 m cm<sup>-1</sup>.

---

### 5.3.7 Synthese von Kupfer(I)bromid

---

2.93 g (11.7 mmol) CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O und 1.4 g (11.7 mmol) KBr werden in 20 mL destilliertem Wasser gelöst. Es werden unter Rühren 3.3 mL einer 39 %igen Natriumhydrogensulfit-Lösung hinzugegeben. Dabei bildet sich ein weißer Niederschlag aus. Zu der Suspension wird in eine Lösung bestehend aus 0.4 ml 48 %iger HBr, 2.5 mL einer 39 %igen Natriumhydrogensulfit-Lösung und 150 mL entsalztem Wasser hinzugegeben. Der weiße Feststoff wird abfiltriert und mit 5 mL 5 %iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gewaschen. Anschließend wird der Feststoff viermal mit jeweils 5 mL Eisessig, dreimal mit jeweils 5 mL Ethanol und sechsmal mit jeweils 5 mL Diethylether gewaschen. Der Feststoff wird vorsichtig im Vakuum getrocknet und unter Inertgasatmosphäre gelagert. Es werden 1.05 g (7.3 mmol) eines weißen Feststoffs erhalten. Die Ausbeute beträgt 63 %.

Die Anwesenheit von etwaig vorhandenen Sulfationen wird anhand eines Sulfatnachweises mit Bariumchlorid-Lösung überprüft.

---

### 5.3.8 Synthese von Ethyl-2-bromo-2-methylpropionat (EBiB)

---

206 µL (156 mg, 1.21 mmol) Diisopropylethylamin werden mit 5 mL getrocknetem Ethanol in einem ausgeheizten Schlenkkolben vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 150 µL (279 mg, 1.21 mmol) 2-Bromo-2-methylpropionylbromid langsam hinzu getropft. Die Lösung wird für 1 Stunde bei 0 °C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösung wird mit 100 mg Natriumhydrogencarbonat versetzt und für weitere 15 Minuten gerührt. Zu der Suspension werden 20 mL Diethylether gegeben. Das überschüssige Natriumhydrogencarbonat und das Diisopropylethylammoniumbromid werden abfiltriert und die organische Phase mit wasserfreiem MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach erneuter Filtration werden die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer vorsichtig entfernt. Es werden 198 mg (1.02 mmol) eines farblosen und intensiv fruchtig riechenden Öls erhalten. Die Ausbeute beträgt 84 %.

EBiB: <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 1.24 (t, 3H), 1.86 (s, 6H), 4.16 (q, 2H) ppm.

---

### 5.3.9 Anbindung von pVBC-MeImTf<sub>2</sub>N an Aluminiumoxidmembranen

---

1.5 g (3.13 mmol) VBC-MeImTf<sub>2</sub>N, 4.5 mg (31.3 µmol) CuBr, 7.0 mg (31.3 µmol) CuBr<sub>2</sub>, 18 µL (21.7 mg, 125.2 µmol) N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA) sowie 1 µL (1.4 mg, 6.8 µmol) Ethyl-2-bromo-2-methylpropionat (EBiB) werden in 3 mL getrocknetem DMSO gelöst. Die Lösung wird durch dreimaliges Einfrieren und Auftauen im Vakuum entgast. Anschließend wird eine BiBB funktionalisierte ALOX-Membran unter Inertgasatmosphäre hinzugegeben. Die Lösung wird für 18 Stunden auf 110 °C erhitzt. Die zuvor grün-blaue Lösung verfärbt sich dabei zu einer kastanienbraunen Lösung. Die viskose

---

Lösung wird abgezogen und die ALOX-Membran wird fünfmal mit jeweils 6 mL Ethanol für jeweils 5 Minuten in einem Ultraschallbad behandelt.

pVBC-MeImTf<sub>2</sub>N-ALOX-Membran: IR (Ulbricht-Kugel),  $\nu$ : 6191 w, 5924 bm, 4675 w, 4614 w, 4435 s, 4257 w, 4176 w, 4058 m cm<sup>-1</sup>.

Die pVBC-MeImTf<sub>2</sub>N funktionalisierte ALOX-Membran wird dreimal für jeweils 18 Stunden bei Raumtemperatur in 5 mL einer 1 M NaCl-Lösung eingelegt. Im Anschluss wird die ALOX-Membran fünfmal für jeweils 1 Stunde mit destilliertem Wasser unter gelegentlichem Schwenken behandelt. Zuletzt wird die ALOX-Membran mit 5 mL Methanol behandelt, vorsichtig im Vakuum getrocknet und unter Inertgasatmosphäre aufbewahrt.

pVBC-MeImTf<sub>2</sub>N-ALOX-Membran: IR (Ulbricht-Kugel),  $\nu$ : 6188 m, 5928 bm, 5084 bm, 4676 w, 4612 w, 4430 s, 4255 w, 4175 vw, 4056 m cm<sup>-1</sup>.

---

### 5.3.10 Polykondensation von APTMS auf ALOX-Membranen

---

Eine BiBB funktionalisierte ALOX-Membran wird analog zu der in Kapitel 5.2.1. beschriebenen Prozedur erneut mit 3-Aminopropyltrimethoxysilan (APTMS) umgesetzt.

APTMS-BiBB-APTMS-ALOX-Membran: IR (Ulbricht-Kugel),  $\nu$ : 6476 bw, 6141 w, 5815 w, 5712 bw, 5648 bw, 4897 bw, 4358 s cm<sup>-1</sup>.

---

### 5.3.11 Synthese und Anbindung von Polyvinylbenzylchlorid (pVBC) mittels "grafting to"

---

3 mL (3.25 g, 21.3 mmol) Vinylbenzylchlorid, 99.8 mg (0.64 mmol) TEMPO und 15.5 mg (64.0  $\mu$ mol) DBPO werden in einen ausgeheizten Schlenkkolben gegeben. Die Lösung wird durch dreimaliges Einfrieren und Auftauen im Vakuum entgast. Daraufhin wird die Lösung für 2 Stunden auf 80 °C und anschließend für weitere 18 Stunden auf 110 °C erhitzt. Die verfestigte Lösung wird mit 15 mL Dichlormethan versetzt und mit Hilfe eines Ultraschallbad gelöst. Die Lösung wird zu 50 mL Methanol hinzugefügt. Dabei fällt ein weißer Feststoff aus. Der Feststoff wird abfiltriert und an der Luft getrocknet. Das Polymer wird durch dreimaliges Lösen in Dichlormethan und Umfällen mit Methanol aufgereinigt. Es werden 1.82 g eines weißen Pulvers erhalten. Eine Analyse mittels Gel-Permutations-Chromatographie ergibt eine mittlere Molmasse  $M_n$  von 9872 g/mol und einen Polydispersitätsindex von 1.7.

200 mg (20.3  $\mu$ mol) Polyvinylbenzylchlorid (pVBC) und 224  $\mu$ L (170.2 g, 1.3 mmol) Diisopropylethylamin werden in 5 mL getrocknetem Toluol gelöst. Im Anschluß wird eine APTMS-BiBB-APTMS funktionalisierte ALOX-Membran (siehe Kap. 5.3.10.) in die Lösung gegeben. Die Lösung wird für 24 Stunden auf 95 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die überstehende Lösung abgezogen und die ALOX-Membran dreimal mit jeweils 5 mL Toluol gewaschen. Die Membran wird vorsichtig im Vakuum getrocknet und in einem geschlossenen Gefäß aufbewahrt.

pVBC-ALOX-Membran: IR (Ulbricht-Kugel),  $\nu$ : 6458 bm, 6127 vw, 5809 bm, 5711 w, 5649 w, 5064 bw, 4924 m, 4608 m, 4351 s, 4318 w, 4305 s, 4053 m cm<sup>-1</sup>.

---

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

---

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Funktionalisierung und Charakterisierung von porösen Trägermaterialien für eine elektrodialytische Abtrennung des anionischen Tensids Oleat. Zur Funktionalisierung der porösen Materialien werden Polymere auf Basis von Polyaminosäuren sowie auf Basis ionischer Monomere eingesetzt. Ein Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf den verschiedenen Anbindungsmethoden sowie der anschließenden Charakterisierung der angebundenen Polymere. Darüberhinaus werden elektrodialytische Messungen in Bezug auf den unerwünschten elektroosmotischen Fluss sowie den erwünschten Oleationentransport durchgeführt. Als Trägermaterialien kommen kommerziell erhältliche Filtermembranen unterschiedlicher Morphologie aus Aluminiumoxid zum Einsatz. Zum einen werden Membranen aus porösem anodisch oxidiertem Aluminiumoxid (PAOX-Membranen), zum anderen aus gesinterten Korundpartikeln (ALOX-Membranen) verwendet.

Der Ergebnisteil der Arbeit gliedert sich in drei Abschnitte. Der erste Abschnitt befasst sich mit der Funktionalisierung und Charakterisierung von PAOX-Membranen, welche mit Polyaminosäuren funktionalisiert sind. Die erhaltenen Kenntnisse werden im zweiten Abschnitt des Ergebnisteils auf die Funktionalisierung der ALOX-Membranen übertragen. Der abschließende dritte Abschnitt befasst sich mit den unterschiedlichen Anbindungsmethoden von ionischen Polymeren an ALOX-Membranen.

PAOX-Membranen werden mit Polyglutaminsäure- $\gamma$ -benzylester (pBzG), Polyphenylalanin (pPA) und Polylysin (pLys) funktionalisiert und im Anschluß charakterisiert. Die Untersuchungen zeigen im Allgemeinen, dass die Konzentration der eingesetzten NCA-Lösung einen signifikanten Einfluss auf die Stärke des entstandenen Polymerfilms besitzt. Allerdings weisen die Polymerfilme eine stark heterogene Morphologie auf, welche eine Justage der Porengröße anhand der aufgetragenen Polymermenge erschwert. Die beobachteten Polymerfilme bestehen sowohl aus kovalent angebundene Polymerketten als auch aus in Lösung initiierte Polymerketten, welche durch eine intermolekulare Wechselwirkung der  $\alpha$ -Helices angebonden werden. Desweiteren konnte gezeigt werden, dass im Falle des pPAs sowohl das verwendete Lösungsmittel während der Polymerisation als auch die Art des immobilisierten Initiators einen deutlichen Einfluss auf die Morphologie des entstehenden pPA-Polymerfilms besitzt. Demnach sind für die Polymerisation von PA-NCA innerhalb von porösen Aluminiumoxidmembranen besonders Tetrahydrofuran (THF) und Dichlormethan (DCM) geeignet. In THF entstehen kompakte Polymerfilme auf der Porenoberfläche, welche eine heterogene, in das Porenvolumen hereinragende Struktur aufweisen, während in DCM ein stabiles Lyo- bzw. Xerogel aus agglomerierten pPA- $\alpha$ -Helices gebildet wird, welches das Porenvolumen vollständig durchdringt. Für die immobilisierten Initiatoren gilt, je höher die Initiatorgruppendichte (hier primäre Amine), desto stärker werden die beobachteten pPA-Polymerfilme. Zur Erzeugung einer positiven Ladungsgruppendichte werden Polymerfilme aus pLys mit den Alkylierungsreagenzien 1-Ioddodecan, Benzylbromid sowie mit Pyrazol-1-carboxamidinmonohydrochlorid derivatisiert. Die durchgeführten elektrodialytischen Messungen der funktionalisierten PAOX-Membranen geben eindeutige Hinweise, welche Einflussfaktoren die entsprechenden Polymerfilme auf den Oleationentransport haben. So bewirkt eine Hydrophobisierung der Porenoberfläche mit pPA nicht etwa eine hydrodynamische Abschirmung des Zetapotentials, sondern eine Verstärkung des EOFs.

---

Dieser Befund geht auf adsorbierte Oleationen, welche durch eine hydrophobe Wechselwirkung der Schwanzgruppe an den pPA-Film binden, zurück. Die Polymerfilme auf Basis von pLys sind aufgrund einer Umpolung des Zetapotentials durch das tensidische Oleat für eine Abtrennung von Oleationen ebenfalls nicht geeignet. Die elektrodialytischen Messungen geben allerdings essenzielle Information bezüglich des Verhaltens der Polymerfilme während der elektrodialytischen Messung in dem verwendeten System. Die erhaltenen Information bilden die Grundlage der durchgeführten Untersuchungen des zweiten Abschnitts des Ergebnis- und Diskusstheils.

In Anbetracht der geringeren mechanischen und chemischen Stabilität sollten zukünftige Untersuchungen bezüglich einer Nutzung polypeptidfunktionalisierten PAOX-Membranen unter physiologischen Bedingungen durchgeführt werden. Dabei könnten funktionalisierte PAOX-Membranen mit definierten Poren auf ein stabileres Trägermaterial, z.B. ALOX-Membranen, aufgebracht werden und für druck bzw. diffusionsgetriebene Trennprozesse eingesetzt werden. Zur Realisierung eines elektrodialytischen Trennprozesses sind zur Unterbindung des EOF hydrophile Polymere bezüglich einer hydrodynamischen Abschirmung des Zetapotentials zu untersuchen. Für eine prinzipielle Abtrennung von Oleationen gilt es, kationische Polymere, welche keine Wasserstoffbrückenbindungen bzw. Säure-Base-Addukte ausbilden, weiter zu untersuchen.

Im zweiten Abschnitt des Ergebnis- und Diskusstheils werden ALOX-Membranen mit den im ersten Abschnitt entwickelten Techniken funktionalisiert. Die größeren Poren der ALOX-Membran erlauben eine elektrodialytische Untersuchung bezüglich einer Verkleinerung der Poren durch den aufgetragten Polymerfilm. Durch eine Beschichtung mit pBzG bzw. pPA können die Porengrößen der ALOX-Membranen um 91 bzw. 34 % verringert werden. Durch eine Beschichtung mit pPA aus DCM wird eine netzwerkartige Struktur aus agglomerierten pPA- $\alpha$ -Helices erhalten, welche der ALOX-Membran einen zusätzlichen mesoporösen Charakter verleihen. Das beobachtete Lyo- bzw. Xerogel wird durch das umliegende Porensystem zusätzlich stabilisiert und durchdringt das gesamte Porenvolumen der ALOX-Membran. Die elektrodialytischen Messungen belegen den enormen Einfluss der Porengröße auf den entstehenden EOF. Demnach verstärken kleinere Poren den EOF signifikant. Ein weiterer Faktor während den elektrodialytischen Messungen ist die Adsorption von Oleationen durch eine hydrophobe Wechselwirkung und der daraus resultierenden Erhöhung des negativen Zetapotentials. Der EOF kann bei gegebener Porengröße durch eine wässrige PEI-Lösung in der Akzeptorkammer zumindest zeitweise unterbunden werden. Dieser Befund ist auf eine Kombination aus stark verkleinerten Poren und einer Erhöhung der Viskosität der Akzeptorkammerlösung zurückzuführen. Dadurch wird ein Oleationentransport durch Migration in die Akzeptorkammer ermöglicht. Allerdings weist die netzwerkartige pPA Struktur, welche eine deutliche Verkleinerung der Poren zur Folge hat, nur eine mäßige Stabilität während den elektrodialytischen Messungen auf. Darüber hinaus bildet das PEI mit den Oleationen ein wasserunlösliches Gel, welches die Rückgewinnung von Ölsäure erschwert. Nichtsdestotrotz wird das Ziel dieser Arbeit prinzipiell erreicht. Eine Selektivität bezüglich des Albumins deutet sich in der Folgemessung an. Hydrophile Polymerfilme wie pLys und pLys-GuanidinyI binden die Oleationen durch ionische Wechselwirkungen sowie durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen. Die tensidische Eigenschaft der Oleationen bewirkt eine anschließende Adsorption überschüssiger Oleationen, sodass es sogar

---

zu einer Umkehrung des Zetapotentials kommt. Ein Polymerfilm aus pLys-Benzyl ist gegenüber dem verwendeten System nicht stabil. Eine Hydrophobisierung des pLys-Polymerfilms durch eine Derivatisierung mit 1-Ioddodecan führt zu einer verstärkten Adsorption von überschüssigen Oleationen. Eine rein ionische Wechselwirkung wie im Falle der pLys-Methyl funktionalisierten ALOX-Membran verhindert erfolgreich eine EOF und führt zu einem Ladungstransport durch migrierende Argininiumionen sowie durch Hydroxidionen, welche anhand des Grotthuß-Mechanismus transportiert werden. Ein effektiver Oleationen-transport in die Akzeptorkammer wird hierbei nicht beobachtet. Hierbei ist davon auszugehen, dass eine Belegung durch Oleationen ebenfalls eine Umkehrung des Zetapotentials und somit einen EOF bewirkt. Weiter Untersuchungen sind diesbezüglich notwendig.

In Bezug auf den vermuteten Ladungstransport sowie dem vermuteten Gelbildungsprozess im Falle der pLys-Methyl funktionalisierten ALOX-Membranen wären weitere Untersuchungen sehr interessant. So könnte eine elektrodialytische Messung nach einem Anionenaustausch von Iodid und Oleat anhand eines diffusionsgetriebenen Prozesses wichtige Erkenntnisse liefern. Desweiteren sollten weitere Untersuchungen hinsichtlich einer Eliminierung des EOFs durch das pPA-Netzwerk sowie des Akzeptorkammerlektrolyten PEI durchgeführt werden. Die Erkenntnis, dass prinzipiell eine elektrodialytische Abtrennung von Oleationen mit Hilfe poröser Membranen möglich ist, gilt es zu vertiefen. So könnten Untersuchungen von starren Trägermaterialien mit kleineren Poren in Kombination mit einer viskosen Akzeptorkammerlösung vermutlich vielversprechende Ergebnisse liefern. Hierbei ist zumindest von einer möglichen Größenselektivität auszugehen. Eine zusätzliche Ionenselektivität könnte durch Ionenaustauschmembranen auf Basis von ionischen Flüssigkeiten erreicht werden.

Für die Anbindung von Poly-1-vinylbenzyl-3-methylimidazoliumchlorid (pVBC-MeImCl) werden im dritten Abschnitt des Ergebnis- und Diskusonteils verschiedene Anbindungsmethoden untersucht. Die Polymerisation der Monomere erfolgt mit Hilfe einer Polymerisation per NMP sowie ATRP. Der höchste Funktionalisierungsgrad der Porenoberfläche wird durch eine oberflächeninduzierte ATRP ("grafting from") der ionischen Monomere VBC-MeImTf<sub>2</sub>N und durch eine Verankerung an die Porenoberfläche mit einer anschließenden Derivatisierung von polymeren VBC-Ketten ("grafting to") erreicht. Der Funktionalisierungsgrad der Porenoberfläche ist insgesamt jedoch sehr gering. Allerdings werden die elektrodialytischen Eigenschaften der ALOX-Membranen durch die kationischen Polymere maßgeblich bestimmt. Die pVBC-MeImCl-funktionalisierten ALOX-Membranen zeigen in Abwesenheit von Oleationen einen schwachen EOF in Richtung der Akzeptorkammer, welcher auf ein positives Zetapotential hinweist. Ein effektiver Anionenaustausch in Anwesenheit von Oleationen findet während den elektrodialytischen Messungen, aufgrund des bevorzugten Ladungstransports durch migrierende Argininionen sowie durch den Grotthuß-Mechanismus transportierte Hydroxidionen, zunächst nicht statt. Nach einem diffusionsgetriebenen Anionenaustausch von Chlorid- und Oleationen des ionischen Polymerfilms weist die erhaltene pVBC-MeImOA funktionalisierte ALOX-Membran ebenfalls eine Umkehrung des Zetapotentials durch die tensidischen Eigenschaften des Oleats auf. Der daraus resultierende EOF in Richtung der Donorkammer erschwert eine Migration von Oleationen in Richtung der Akzeptorkammer zusätzlich.



---

In weiterführenden Experimenten könnten Untersuchungen des Ladungstransports anhand des vermuteten Grotthuß-Mechanismus durchgeführt werden. Elektrodialytische Messungen in verdünnten Natriumchlorid- und Natriumhydroxidlösungen könnten wichtige Erkenntnisse diesbezüglich erbringen. Elektrodialytische Messungen Abwesenheit weiterer Elektrolyte könnten Hinweise auf die Migration der Argininiumionen liefern.

In Bezug auf die "grafting to"-Anbindungsmethode wäre eine Quaternisierung mit weiteren tertiären Aminen oder Phosphinen sinnvoll. Die "grafting from"-Anbindungsmethode mittels ATRP liefert viele Ansatzpunkte für eine Optimierung. So könnten weitere Lösungsmittel, wie beispielsweise n-Butyronitril, sowie geringere Temperaturen für die Polymerisation von Vorteil sein. Eine Untersuchung der Initiatorgruppendichte anhand einer erneuten Umsetzung einer APTMS-Polykondensat vorfunktionalisierten ALOX-Membran mit BiBB sowie eine Variation der Konzentration des Desaktivators oder des zugegebenen Opferinitiators könnten ebenfalls zu einer Erhöhung des Funktionalisierungsgrades der Porenoberfläche führen. Die "grafting through"-Anbindungsmethode von pVBC an poröse ALOX-Membranen wird aufgrund der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente als ungeeignet eingestuft.

Schlussfolgernd ist festzustellen, dass grundsätzlich eine elektrodialytische Abtrennung von Oleationen mit Hilfe von porösen Membranen möglich ist. Zwar werden poröse Membranen nicht blockiert, jedoch werden die Oberflächeneigenschaften zunehmend durch das tensidische Oleation bestimmt. Der EOF kann mit Hilfe einer viskosen Akzeptorkammerlösung, zumindest zeitweise, unterbunden werden, wodurch ein migrations-basierender Transport von Oleationen durch die Membran ermöglicht wird.

---

## 7 Literaturverzeichnis

---

- [1] H. Strathmann, L. Giorno, E. Drioli, *An Introduction to Membrane Science and Technology*, Consiglio Nazionale Delle Ricerche Roma, Rom, **2006**.
- [2] R. R. Bhave, *Inorganic Membranes Synthesis. Characteristics and Applications*, Van Nostrand Reinhold, New York, **1991**.
- [3] A. J. Burffraaf, L. Cot, *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*, Elsevier Science B. V., Amsterdam, **1996**.
- [4] I. Uhlenbusch-Körwer, A. Bonnie-Schorn, J. V. Grassmann, *Understanding Membranes and Dialysers*, Pabst Science Publishers, Lengerich, **2004**.
- [5] M. Ulbricht, *Polymer* **2006**, 47, 2217–2262.
- [6] Y. Tanaka, *Fundamentals and Applications Ion Exchange Membranes*, Elsevier BV., Amsterdam, **2007**.
- [7] N. P. Berezina, N. A. Kononenko, O. A. Dyomina, N. P. Gnusin, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2008**, 139, 3–28.
- [8] H. Strathmann, *Ion-Exchange Membrane Separation Process*, Amsterdam, **2004**.
- [9] R. D. Noble, S. A. Stern, *Membrane Separation Technology - Principles and Applications*, Amsterdam, **1995**.
- [10] H. Itoh, T. Yoshizumi, M. Saeki, *J. Memb. Sci.* **1986**, 27, 155–163.
- [11] R. Dohno, T. Azumi, S. Takashima, *Desalination* **1975**, 16, 55–64.
- [12] W. Gudernatsch, C. Krumbholz, H. Strathmann, *Desalination* **1990**, 79, 249–260.
- [13] E. Korngold, F. de Körösy, R. Rahav, M. F. Taboch, *Desalination* **1970**, 8, 195–220.
- [14] H. J. Lee, M. K. Hong, S. D. Han, J. Shim, S. H. Moon, *J. Memb. Sci.* **2008**, 325, 719–726.
- [15] V. Lindstrand, G. Sundström, A. S. Jönsson, *Desalination* **2000**, 128, 91–102.
- [16] B. M. Bhosle, R. Subramanian, *J. Food Eng.* **2005**, 69, 481–494.
- [17] C. Vaisali, S. Charanyaa, P. D. Belur, I. Regupathi, *Int. J. Food Sci. Technol.* **2015**, 13–23.
- [18] K. J. Shah, T. K. Venkatesan, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1989**, 66, 783–787.
- [19] S. Tiirkay, H. Civelekoglu, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1991**, 68, 83–86.
- [20] C. M. Oliveira, B. R. Garavazo, C. E. C. Rodrigues, *J. Food Eng.* **2012**, 110, 418–427.
- [21] U. Dietz, *DEVICE AND METHOD FOR SOLUBILIZING, SEPARATING, REMOVING AND REACTING CARBOXYLIC ACIDS IN OILS, FATS, AQUEOUS OR ORGANIC SOLUTIONS BY MEANS OF MICRO- OR NANOEMULSIFICATION*, **2011**, WO 2011/160857.
- [22] N. S. K. Kumar, D. N. Bhowmick, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1996**, 399–401.
- [23] R. Subramanian, K. S. M. S. Raghavarao, H. Nabetani, M. Nakajima, T. Kimura, T. Maekawa, *J. Memb. Sci.* **2001**, 187, 57–69.
- [24] R. Niazmand, R. Farhoosh, S. Mohammad, A. Razavi, *Procedia Food Sci.* **2011**, 1, 90–94.
- [25] L. P. Raman, M. Cheryan, N. Rajagopalan, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1996**, 73, 1–6.
- [26] V. Kale, S. P. R. Katikaneni, M. Cheryan, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1999**, 76, 723–727.
- [27] C. Klaysom, S. H. Moon, B. P. Ladewig, G. Q. M. Lu, L. Wang, *J. Memb. Sci.* **2011**, 371, 37–44.
- [28] K. Sollner, *J. Dent. Res.* **1974**, 53, 267–279.
- [29] T. Sata, *J. Memb. Sci.* **2000**, 167, 1–31.
- [30] A. Höltzel, U. Tallarek, *J. Sep. Sci.* **2007**, 30, 1398–1419.
- [31] W. Chen, J.-H. Yuan, X.-H. Xia, *Anal. Chem.* **2005**, 77, 8102–8108.
- [32] V. I. Zabolotskii, O. A. Demina, K. V. Protasov, *Russ. J. Electrochem.* **2014**, 50, 412–418.
- [33] D. J. Odom, L. A. Baker, C. R. Martin, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 20887–20894.
- [34] L. Velleman, D. Losic, J. G. Shapter, *J. Memb. Sci.* **2012**, 411–412, 211–218.

- 
- [35] T. Altalhi, M. Ginic-Markovic, N. Han, S. Clarke, D. Losic, *Membranes (Basel)*. **2010**, *1*, 37–47.
- [36] L. Velleman, G. Triani, P. J. Evans, J. G. Shapter, D. Losic, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *126*, 87–94.
- [37] S. B. Lee, D. T. Mitchell, L. Trofin, T. K. Nevanen, H. Soderlund, C. R. Martin, *Science (80-. )*. **2002**, *296*, 2198–2200.
- [38] P. S. Cheow, E. Z. C. Ting, M. Q. Tan, C. S. Toh, *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 4669–4673.
- [39] B. T. T. Nguyen, E. Z. C. Ting, C.-S. Toh, *Bioinspir. Biomim.* **2008**, *3*, 035008.
- [40] H. U. Osmanbeyoglu, T. B. Hur, H. K. Kim, *J. Memb. Sci.* **2009**, *343*, 1–6.
- [41] A. M. Hollman, D. Bhattacharyya, *Langmuir* **2004**, *20*, 5418–5424.
- [42] A. M. Balachandra, G. L. Baker, M. L. Bruening, *J. Memb. Sci.* **2003**, *227*, 1–14.
- [43] S. U. Hong, M. D. Miller, M. L. Bruening, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 6284–6288.
- [44] M. L. Bruening, D. M. Dotzauer, P. Jain, L. Ouyang, G. L. Baker, *Langmuir* **2008**, *24*, 7663–7673.
- [45] H. He, W. Jing, W. Xing, Y. Fan, *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *258*, 1038–1044.
- [46] S. K. Nataraj, S. Roy, M. B. Patil, M. N. Nadagouda, W. E. Rudzinski, T. M. Aminabhavi, *Desalination* **2011**, *281*, 348–353.
- [47] C. Wu, T. Xu, M. Gong, W. Yang, *J. Memb. Sci.* **2005**, *247*, 111–118.
- [48] W. Cuiming, X. Tongwen, Y. Weihua, *J. Memb. Sci.* **2003**, *216*, 269–278.
- [49] J. Liu, T. Xu, M. Gong, F. Yu, Y. Fu, *J. Memb. Sci.* **2006**, *283*, 190–200.
- [50] Q. Yang, X. Lin, B. Su, *Anal. Chem.* **2016**, *88*, 10252–10258.
- [51] J. Caro, M. Noack, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *115*, 215–233.
- [52] N. K. Kanellopoulos, *Recent Advances in Gas Separation by Microporous Ceramic Membranes*, Elsevier Science B. V., Amsterdam, **2000**.
- [53] T. Westermann, T. Melin, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **2009**, *48*, 17–28.
- [54] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, L. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603–619.
- [55] K. Li, *Ceramic Membranes for Separation and Reaction*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, **2007**.
- [56] W. Lee, R. Ji, U. Gösele, K. Nielsch, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 741–747.
- [57] A. P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch, U. Gösele, *J. Appl. Phys.* **1998**, *84*, 6023–6026.
- [58] S. Ono, N. Masuko, *Surf. Coatings Technol.* **2003**, *169–170*, 139–142.
- [59] I. A. W. Smith, *Process for Producing an Anodic Aluminium Oxide Membrane*, **1974**, 387872.
- [60] J. Randon, P. P. Mardilovich, A. N. Govyadinov, R. Paterson, *J. Colloid Interface Sci.* **1995**, *169*, 335–341.
- [61] D. Furneaux, R.C., Rigby, W.R., *Nature* **1989**, *337*, 147.
- [62] H. Takahashi, M. Nagayama, H. Akahori, A. Kitahara, *J. Electron Microsc. (Tokyo)*. **1973**, *22*, 149–157.
- [63] G. Meng, Y. J. Jung, A. Cao, R. Vajtai, P. M. Ajayan, *Proc. Natl. Acad. Sci. United States Am.* **2005**, *102*, 7074–7078.
- [64] Thompson, Wood, *Nature* **1981**, *290*, 230–232.
- [65] E. Matijević, A. Bell, R. Brace, P. McFadyen, *J. Electrochem. Soc.* **1973**, *120*, 893–899.
- [66] G. Thompson, R. C. Furneaux, G. C. Wood, J. a. Richardson, J. S. Goode, *Nature* **1978**, *272*, 433–435.
- [67] R. Kniep, P. Lamparter, S. Steeb, *Angew. Chem. Adv. Mater.* **1989**, *101*, 975–977.
- [68] M. E. Mata-Zamora, J. M. Saniger, *Rev. Mex. Fis.* **2005**, *51*, 502–509.
- [69] P. P. Mardilovich, A. N. Govyadinoy, N. I. Mazurenko, R. Paterson, *J. Memb. Sci.* **1995**, *98*, 143–155.
- [70] G. E. Healthcare, L. Sciences, *Laboratory Filtration Principles and Chemical Compatibility*

- Chart*, **2016**.
- [71] G. A. Parks, *Chem. Rev.* **1965**, 65, 177–198.
  - [72] E. Bluhm, E. Bauer, R. Chamberlin, *Langmuir* **1999**, 15, 8668–8672.
  - [73] Y. Wang, W. Chen, J. Wu, Y. Guo, X. Xia, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2007**, 18, 1387–1395.
  - [74] A. F. M. Leenaars, A. J. Burggraaf, *J. Memb. Sci.* **1985**, 24, 261–270.
  - [75] A. F. M. Leenaars, A. J. Burggraaf, *J. Colloid Interface Sci.* **1985**, 105, 27–40.
  - [76] P. P. Mardilovich, A. N. Govyadinov, N. I. Mukhurov, A. M. Rzhevskii, R. Paterson, *J. Memb. Sci.* **1995**, 98, 131–142.
  - [77] T. Van Gestel, C. Vandecasteele, A. Buekenhoudt, C. Dotremont, J. Luyten, R. Leysen, B. Van der Bruggen, G. Maes, *J. Memb. Sci.* **2002**, 207, 73–89.
  - [78] F. Patel, M. A. Baig, T. Laoui, *Desalin. Water Treat.* **2011**, 35, 33–38.
  - [79] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch Der Anorganischen Chemie*, Walter De Gruyter, New York, **2007**.
  - [80] K. Nielsch, J. Choi, K. Schwirn, R. B. Wehrspohn, U. Gösele, *Nano Lett.* **2002**, 2, 677–680.
  - [81] A. Eftekhari, G. D. Sulka, *Nanostructured Materials in Electrochemistry*, Wiley-VCH, **2008**.
  - [82] [www.Gelifesciences.Com/Webapp/Wcs/Stores/Servlet/Catalog/En/GELifeSciences-Ch/Products/AlternativeProductStructure\\_16220/28420420](http://www.Gelifesciences.Com/Webapp/Wcs/Stores/Servlet/Catalog/En/GELifeSciences-Ch/Products/AlternativeProductStructure_16220/28420420), **2016**.
  - [83] A. Mehta, A. L. Zydney, *J. Memb. Sci.* **2005**, 249, 245–249.
  - [84] T. Kumeria, A. Santos, D. Losic, *Sensors (Basel)*. **2014**, 14, 11878–918.
  - [85] A. A. Tsyganenko, P. P. Mardilovich, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, 92, 4843.
  - [86] A. M. Md Jani, D. Losic, N. H. Voelcker, *Prog. Mater. Sci.* **2013**, 58, 636–704.
  - [87] M. Aramesh, J. Cervenka, in *Nanomedicine*, One Central Press Ltd., **2014**, pp. 439–467.
  - [88] H. M. Alsyouri, C. Langheinrich, Y. S. Lin, Z. Ye, S. Zhu, *Langmuir* **2003**, 19, 7307–7314.
  - [89] J. W. Elam, C. E. Nelson, M. A. Cameron, M. A. Tolbert, S. M. George, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 7008–7015.
  - [90] N. H. De Leeuw, S. C. Parker, *J. Am. Ceram. Soc.* **1999**, 82, 3209–3216.
  - [91] A. Gier; R. Szczepan, *PROCESS FOR FUNCTIONALIZING HARD MATERIAL PARTICLES*, **2011**, US 20100322867A1.
  - [92] J. Zhang, D. Hao, H. Lu, W. Leng, J. Gui, Y. Gao, *Mater. Lett.* **2014**, 126, 259–262.
  - [93] A. Huang, F. Liang, F. Steinbach, J. Caro, *J. Memb. Sci.* **2010**, 350, 5–9.
  - [94] H. A. Al-Abadleh, V. H. Grassian, *Langmuir* **2003**, 19, 341–347.
  - [95] A. Sah, H. L. Casticum, A. Blik, D. H. A. Blank, J. E. Ten Elshof, *J. Memb. Sci.* **2004**, 243, 125–132.
  - [96] [www.gelest.com/wp-content/uploads/Good-PDF-brochures-couplingagents.pdf](http://www.gelest.com/wp-content/uploads/Good-PDF-brochures-couplingagents.pdf), *Silane Coupling Agents*, **2006**.
  - [97] S. Edmondson, V. L. V. Osborne, W. T. S. W. Huck, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 14–22.
  - [98] S. H. Wibowo, A. Sulistio, E. H. H. Wong, A. Blencowe, G. G. Qiao, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 4971.
  - [99] B. Raphael, L. Lavanant, D. Paripovic, N. Schu, C. Sugnaux, S. Tugulu, H. Klok, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 5437–5527.
  - [100] K. C. Popat, G. Mor, C. A. Grimes, T. A. Desai, *Langmuir* **2004**, 20, 8035–8041.
  - [101] H. Kassab, M. Maksoud, S. Aguado, M. Pera-titus, **2012**, 2508–2516.
  - [102] W. Shi, Y. Shen, D. Ge, M. Xue, H. Cao, S. Huang, J. Wang, G. Zhang, F. Zhang, **2008**, 325, 801–808.
  - [103] P. Takmakov, I. Vlassiuk, S. Smirnov, *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, 385, 954–958.
  - [104] I. Vlassiuk, A. Krasnoslobodtsev, *Langmuir* **2004**, 20, 9913–9915.
  - [105] J. Wang, M. I. Gibson, R. Barbey, S. J. Xiao, H. A. Klok, *Macromol. Rapid Commun.*

- 2009**, 30, 845–850.
- [106] P. Datta, J. Genzer, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2016**, 54, 263–274.
- [107] M. Kruk, *Isr. J. Chem.* **2012**, 52, 246–255.
- [108] H. Leuchs, W. Geiger, *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1908**, 41, 1721–1726.
- [109] F. Fuchs, *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1922**, 55, 2943–2943.
- [110] A. C. Farthing, *J. Chem. Soc.* **1950**, resumed, 3213–3217.
- [111] W. H. Daly, D. Poché, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 5859–5862.
- [112] N. Hadjichristidis, H. Iatrou, M. Pitsikalis, G. Sakellariou, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 5528–5578.
- [113] H. R. Kricheldorf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5752–5784.
- [114] E. Katchalski, Y. Shalitin, M. Gehatia, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 1925–1934.
- [115] C. von Lossow, Dissertation, Universität Hamburg, **2005**.
- [116] H. R. Kricheldorf, C. V. Lossow, G. Schwarz, *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, 206, 282–290.
- [117] G. J. M. Habraken, M. Peeters, C. H. J. T. Dietz, C. E. Koning, A. Heise, *Polym. Chem.* **2010**, 1, 514.
- [118] W. Vayaboury, O. Giani, H. Cottet, A. Deratani, F. Schué, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 1221–1224.
- [119] C. Simo, W. Vayaboury, O. Giani, M. Pelzing, A. Cifuentes, B. D. Gmbh, P. Euge, *Anal. Chem.* **2004**, 76, 335–344.
- [120] H. R. Kricheldorf, *Makromolecular Chem. Phys.* **1977**, 178, 905–939.
- [121] H. R. Kricheldorf, C. Von Lossow, G. Schwarz, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2005**, 43, 5690–5698.
- [122] J. R. Kramer, T. J. Deming, *Biomacromolecules* **2010**, 11, 3668–3672.
- [123] Y. Iwakura, K. Uno, S. Kang, *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 1158–1161.
- [124] [Http://www.abcte.org/files/previews/biology/s3\\_p2.html](http://www.abcte.org/files/previews/biology/s3_p2.html), “Secondary Structure,” **2019**.
- [125] E. Wünsch, *Methoden der Organischen Chemie, XV/2 Synthese von Peptiden*, Thieme Verlag, **1974**.
- [126] H. R. Kricheldorf, D. Müller, J. Stulz, *Macromol. Chem. Phys.* **1983**, 184, 1407–1421.
- [127] T. Komoto, M. Oya, T. Kawai, *Die Makromol. Chemie* **1974**, 175, 301–310.
- [128] T. Komoto, K. Y. Kim, M. Oya, T. Kawai, *Die Makromol. Chemie* **1974**, 175, 283–299.
- [129] H. R. Kricheldorf, D. Müller, W. E. Hull, *Biopolymers* **1985**, 24, 2113–2129.
- [130] H. R. Kricheldorf, C. Von Lossow, G. Schwarz, *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, 205, 918–924.
- [131] R. Sakamoto, *Colloid Polym. Sci.* **1984**, 262, 788–792.
- [132] R. H. Wieringa, A. J. Schouten, *Macromolecules* **1996**, 29, 3032–3034.
- [133] Y. Chang, C. W. Frank, *Langmuir* **1998**, 14, 326–334.
- [134] H. Lee, C. W. Frank, *Langmuir* **2003**, 19, 1295–1303.
- [135] S. H. Wibowo, A. Sulistio, E. H. H. Wong, A. Blencowe, G. G. Qiao, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 4971–4988.
- [136] B. J. Sparks, J. G. Ray, D. a Savin, C. M. Stafford, D. L. Patton, *Chem. Commun. (Camb).* **2011**, 47, 6245–7.
- [137] T. Jaworek, D. Neher, G. Wegner, R. H. Wieringa, A. J. Schouten, *Science (80-. )*. **1998**, 279, 57–60.
- [138] M. L. C. M. Oosterling, E. Willems, A. J. Schouten, *Polymer (Guildf)*. **1995**, 36, 4463–4470.
- [139] A. Heise, H. Menzel, H. Yim, M. D. Foster, R. H. Wieringa, A. J. Schouten, V. Erb, M. Stamm, *Langmuir* **1997**, 13, 723–728.
- [140] Y.-C. Chang, C. W. Frank, *Langmuir* **1996**, 12, 5824–5829.
- [141] R. H. Wieringa, E. A. Siesling, P. J. Werkman, H. J. Angerman, E. J. Vorenkamp, A. J.



- Schouten, *Langmuir* **2001**, *17*, 6485–6490.
- [142] R. H. Wieringa, E. A. Siesling, P. J. Werkman, E. J. Vorenkamp, A. J. Schouten, *Langmuir* **2001**, *17*, 6491–6495.
- [143] T. Kratzmüller, D. Appelhans, H. G. Braun, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 555–558.
- [144] E. J. Vorenkamp, V. Erb, M. Stamm, A. J. Schouten, *Langmuir* **2001**, *17*, 6477–6484.
- [145] J. K. Whitesell, H. K. Chang, C. S. Whitesell, *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1994**, *33*, 871–873.
- [146] J. K. Whitesell, H. K. Chang, *Science* **1993**, *261*, 73–76.
- [147] R. C. Advincula, W. J. Brittain, K. C. Caster, J. Rühe, *Polymerbrushes*, John Wiley & Sons, **2006**.
- [148] J. K. Whitesell, H. K. Chang, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A. Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, *240*, 251–258.
- [149] R. H. Karlson, K. S. Norland, G. D. Fasman, E. R. Blout, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2268–2275.
- [150] E. Dietz, N. Fery, K. Hamann, *Die Angew. Makromol. Chemie* **1974**, *35*, 115–129.
- [151] T. Borase, M. Iacono, S. I. Ali, P. D. Thornton, A. Heise, *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 1267–1275.
- [152] J. D. Lunn, D. F. Shantz, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3638–3648.
- [153] G. Subra, A. Mehdi, C. Enjalbal, M. Amblard, L. Brunel, R. Corriu, J. Martinez, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 6321–6326.
- [154] N. H. Lee, C. W. Frank, *Polymer (Guildf)*. **2002**, *43*, 6255–6262.
- [155] Y. Ito, Y. Ochiai, Y. S. Park, Y. Imanishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1619–1623.
- [156] F. Audouin, M. Fox, R. Larragy, P. Clarke, J. Huang, B. O'Connor, A. Heise, *Macromolecules* **2012**, *45*, 6127–6135.
- [157] H. Duran, A. Gitsas, G. Floudas, M. Mondeshki, M. Steinhart, W. Knoll, *Macromolecules* **2009**, *42*, 2881–2885.
- [158] K. H. A. Lau, H. Duran, W. Knoll, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 3179–3189.
- [159] M. Szwarc, *Nature* **1956**, *178*, 1168–1169.
- [160] K. Matyjaszewski, *Encycl. Radicals Chem. Biol. Mater.* **2012**.
- [161] H. Fischer, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3581–3610.
- [162] V. Coessens, T. Pintauer, K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 337–377.
- [163] A. K. Nanda, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2003**, *36*, 1487–1493.
- [164] J. Xia, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1997**, *30*, 7697–7700.
- [165] H. Q. Zhang, B. Klumperman, W. H. Ming, H. Fischer, R. van der Linde, *Macromolecules* **2001**, *34*, 6169–6173.
- [166] J. D. Jeyaprakash, S. Samuel, R. Dhamodharan, J. Rühe, *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 277–281.
- [167] Y. Tsujii, K. Ohno, S. Yamamoto, A. Goto, T. Fukuda, *Surface-Initiated Polymerisation I / Structure and Properties of High-Density Polymer Brushes Prepared by Surface-Initiated Living Radical Polymerization*, Springer Berlin Heidelberg, **2006**.
- [168] K. Matyjaszewski, N. V Tsarevsky, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 276–288.
- [169] Y. Cui, C. Tao, Y. Tian, Q. He, J. Li, *Langmuir* **2006**, *22*, 8205–8208.
- [170] W.-C. Wang, J. Wang, Y. Liao, L. Zhang, B. Cao, G. Song, X. She, *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *117*, 534–541.
- [171] S. Ma, J. Liu, Q. Ye, D. Wang, Y. Lianga, F. Zhou, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 8804–8814.
- [172] M. W. Weimer, J. M. J. Fréchet, I. Gitsov, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1998**, *36*, 955–970.
- [173] F. J. Xu, Z. L. Yuan, E. T. Kang, K. G. Neoh, *Langmuir* **2004**, *20*, 8200–8208.
- [174] J. P. Montheard, C. Jegat, M. Camps, *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.* **1999**, *39*, 135–174.

- 
- [175] J. Oiu, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1997**, *30*, 5343–5648.
- [176] X. He, W. Yang, X. Pei, *Macromolecules* **2008**, *41*, 4615–4621.
- [177] C. J. Hawker, A. Bosman, E. Harth, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3661–3688.
- [178] Sigma Aldrich, *Applications: Free Radical Initiators*, **2016**.
- [179] T. J. Connolly, J. C. Scaiano, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1133–1136.
- [180] C. J. Hawker, G. G. Barclay, A. Orellana, J. Dao, W. Devonport, *Macromolecules* **1996**, *29*, 5245–5254.
- [181] R. P. N. Veregin, I. Controlled, R. Polymerization, *ACS Symp. Ser.* **1998**, *685*, chapter 10, pp 170–179.
- [182] M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer, *Macromolecules* **1993**, *26*, 2987–2988.
- [183] P. Kazmaier, K. Daimon, M. Georges, G. Hamer, R. Veregin, *Macromolecules* **1997**, *30*, 2228–2231.
- [184] U. Wendler, J. Bohrisch, W. Jaeger, G. Rothe, H. Dautzenberg, *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 185–190.
- [185] O. Prucker, J. Rühe, *Macromolecules* **1998**, *31*, 592–601.
- [186] M. Biesalski, J. Rühe, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2309–2316.
- [187] C. A. G. N. Montalbetti, V. Falque, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 10827–10852.
- [188] W. Huang, G. Skanth, G. L. Baker, M. L. Bruening, *Langmuir* **2001**, *17*, 1731–1736.
- [189] A. Brunsen, C. Díaz, L. I. Pietrasanta, B. Yameen, M. Ceolín, G. J. A. A. Soler-Illia, O. Azzaroni, *Langmuir* **2012**, *28*, 3583–3592.
- [190] C. Zou, Z. Luo, D. H. Le, K. Dessources, A. Robles, G. Chen, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 14543–14548.
- [191] O. Prucker, J. Rühe, *Macromolecules* **1998**, *31*, 602–613.
- [192] M. Husseman, E. E. Malmstrom, M. McNamara, M. Mate, D. Mecerreyes, D. G. Benoit, J. L. Hedrick, P. Mansky, E. Huang, T. P. Russell, et al., *Macromolecules* **1999**, *32*, 1424–1431.
- [193] U. Meyer, F. Svec, J. M. J. Fréchet, C. J. Hawker, K. Irgum, *Macromolecules* **2000**, *33*, 7769–7775.
- [194] C. B. Gorman, R. J. Petrie, J. Genzer, *Macromolecules* **2008**, *41*, 4856–4865.
- [195] J. M. Giussi, I. Blaszczyk-Lezak, M. S. Cortizo, C. Mijangos, *Polym. (United Kingdom)* **2013**, *54*, 6886–6893.
- [196] V. K. Shahi, S. K. Thampy, R. Rangarajan, *J. Memb. Sci.* **1999**, *158*, 77–83.
- [197] A. A. Sycheva, I. V Falina, N. P. Berezina, *Russ. J. Electrochem.* **2009**, *45*, 108–115.
- [198] H. J. Lee, M. K. Hong, S. D. Han, S. H. Cho, S. H. Moon, *Desalination* **2009**, *238*, 60–69.
- [199] W. M. Clark, A. Bansal, M. Sontakke, Y. H. Ma, *J. Memb. Sci.* **1991**, *55*, 21–38.
- [200] F. Martínez, A. Martín, P. Prádanos, J. Calvo, L. Palacio, A. Hernández, *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *221*, 254–261.
- [201] P. van Beijeren, P. Kreis, T. Zeiner, *J. Memb. Sci.* **2012**, *415–416*, 568–576.
- [202] H. Strathmann, *J. Memb. Sci.* **1981**, *9*, 121–189.
- [203] A. L. Zydney, *High Performance Ultrafiltration Membranes. Pore Geometry and Charge Effects*, Elsevier BV., **2011**.
- [204] G. Jonsson, *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 1647–1656.
- [205] R. B. Schoch, J. Han, P. Renaud, *Rev. Mod. Phys.* **2008**, *80*, 839–883.
- [206] N. F. A. Sen, P. J. Bjerrum, O. Siggaard-Andersen, *Clin. Chem.* **1993**, *39*, 48–52.
- [207] S. Saksena, A. L. Zydney, *Biotechnol. Bioeng.* **1994**, *43*, 960–968.
- [208] T. Kaneta, T. Ueda, K. Hata, T. Imasaka, *J. Chromatogr. A* **2006**, *1106*, 52–55.
- [209] www.sigmaaldrich.com, Supelco Sigma-Aldrich Co., *Bulletin 908A Bilayer Coating Process Provides Stable, Hydrophilic Capillary Electrophoresis Columns*, **1998**.
- [210] D. Meinhold, R. Schweiss, S. Zschoche, A. Janke, A. Baier, F. Simon, H. Dorschner, C.

- 
- Werner, *Langmuir* **2004**, *20*, 396–401.
- [211] D. Piwowar, M. E. Tawfik, F. J. Diez, *Microfluid. Nanofluidics* **2013**, *15*, 859–870.
- [212] Y. Ai, S. E. Yalcin, D. Gu, O. Baysal, H. Baumgart, S. Qian, A. Beskok, *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *350*, 465–470.
- [213] Y. F. Chen, Y. H. Hu, Y. I. Chou, S. M. Lai, C. C. Wang, *Sensors Actuators, B Chem.* **2010**, *145*, 575–582.
- [214] N. Watanabe, S. Kamei, A. Ohkubo, M. Yamanaka, S. Ohsawa, K. Makino, K. Tokuda, *Clin. Chem.* **1986**, *32*, 1551–1554.
- [215] A. B. Kiss, G. Keresztury, L. Farkas, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* **1980**, *36*, 653–658.
- [216] J. M. Saniger, *Mater. Lett.* **1995**, *22*, 109–113.
- [217] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart, **2005**.
- [218] S. S. Penumetcha, R. Kona, J. L. Hardin, A. L. Molder, E. D. Steinle, *Sensors* **2007**, *7*, 2942–2952.
- [219] C. Morterra, G. Magnacca, *Catal. Today* **1996**, *27*, 497–532.
- [220] C. Morterra, C. Emanuel, G. Cerrato, G. Magnacca, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, *88*, 339–348.
- [221] W. G. Lee, H. Bang, H. Yun, J. Min, C. Chung, J. K. Chang, D. Han, *Lab Chip* **2008**, *8*, 224–226.
- [222] F. Z. Electrophoresis, *J. Chromatogr. A* **2015**, *1404*, 124–130.
- [223] A. Hirai, H. Kawasaki, S. Tanaka, N. Nemoto, M. Suzuki, H. Maeda, *Colloid Polym. Sci.* **2006**, *284*, 520–528.
- [224] K. Kaibara, E. Iwata, Y. Eguchi, M. Suzuki, H. Maeda, *Colloid Polym. Sci.* **1997**, *275*, 777–783.
- [225] I. Axelsson, *J. Chromatogr. A* **1978**, *152*, 21–32.
- [226] K. Itaya, S. Sugawara, K. Arai, S. Saito, *J. Chem. Eng. Japan* **1984**, *17*, 514–520.
- [227] T. J. Peters, *All about Albumin Biochemistry, Genetics, and Medical Applications*, Academic Press, **1996**.
- [228] A. B. D. Cassie, *Discuss. from Faraday Soc.* **1948**, *3*, 11–16.
- [229] L. Gao, T. J. McCarthy, *Langmuir* **2007**, *23*, 3762–3765.
- [230] G. McHale, *Langmuir* **2007**, *23*, 8200–8205.
- [231] M. Nosonovsky, *Langmuir* **2007**, *23*, 9919–9920.
- [232] H. Yildirim Erbil, C. Elif Cansoy, *Langmuir* **2009**, *25*, 14135–14145.
- [233] A. Niehoff, A. Manton, R. McAloney, A. Huber, J. Falkenhagen, C. M. Goh, A. F. Thünemann, M. A. Winnik, H. Menzel, *Colloid Polym. Sci.* **2013**, *291*, 1353–1363.
- [234] J. F. Yan, G. Vanderkooi, H. A. Scheraga, *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 2713–2726.
- [235] C. D. Vacogne, S. M. Brosnan, A. Masic, H. Schlaad, *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 5040–5052.
- [236] H. R. Kricheldorf, D. Muller, J. Stulz, **2000**, *1421*, 1407–1421.
- [237] F. Rybníkar, P. H. Geil, *Biopolymers* **1972**, *11*, 271–278.
- [238] M. Rinaudo, A. Domard, *Biopolymers* **1976**, *15*, 2185–2199.
- [239] S. Moelbert, P. De Los Rios, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 7988–8001.
- [240] T. Arakawa, S. N. Timasheff, *Biochemistry* **1984**, *23*, 5924–5929.
- [241] L. Platts, R. J. Falconer, *Int. J. Pharm.* **2015**, *486*, 131–135.
- [242] C. Trujillo, A. A. Rodriguez-Sanz, I. Rozas, *Molecules* **2015**, *20*, 9214–9228.
- [243] H. Lee, S. M. Dellatore, W. M. Miller, P. B. Messersmith, *Science* **2007**, *318*, 426–430.
- [244] J. Liebscher, R. Mrówczyński, H. A. Scheidt, C. Filip, N. D. Haidade, R. Turcu, A. Bende, S. Beck, *Langmuir* **2013**, *29*, 10539–10548.
- [245] [www.sigmaaldrich.com/app/answers/detail/a\\_id/867/p/129,259](http://www.sigmaaldrich.com/app/answers/detail/a_id/867/p/129,259), **2016**.
- [246] M. Jackson, H. H. Mantsch, *Crit. Rev. Biochem. Mol. Biol.* **1995**, *30*, 95–120.
- [247] N. A. Nevskaya, Y. N. Chirgadze, *Biopolymers* **1976**, *15*, 637–648.

- 
- [248] M. Oya, T. Endo, Y. Iizuka, *Polym. J.* **1988**, *20*, 557–564.
- [249] S. Dhe-Paganon, E. D. Werner, M. Nishi, L. Hansen, Y.-I. Chi, S. E. Shoelson, *Nat. Struct. Mol. Biol.* **2004**, *11*, 968–974.
- [250] J. Liu, Q. Zheng, Y. Deng, N. R. Kallenbach, M. Lu, *J. Mol. Biol.* **2006**, *361*, 168–179.
- [251] M. M. Javadpour, M. D. Barkley, *Biochemistry* **1997**, *36*, 9540–9549.
- [252] S. K. Burley, G. A. Petsko, *Science* **1985**, *229*, 23–28.
- [253] M. D. Curtis, J. Cao, J. W. Kampf, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4318–4328.
- [254] J. R. Hernandez, H.-A. Klok, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2003**, *41*, 1167–1187.
- [255] M. E. Jung, M. a. Lyster, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 315–316.
- [256] R. S. Lott, V. S. Chauhan, C. H. Stammer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 495.
- [257] Y. Wang, Y. C. Chang, *Macromolecules* **2003**, *36*, 6511–6518.
- [258] Y. P. Myer, *Macromolecules* **1969**, *2*, 624–628.
- [259] S. Damodaran, K. L. Parkin, O. R. Fennema, *Fennema's Food Chemistry*, Taylor&Francis Group, **2007**.
- [260] C. Iojoiu, F. Chabert, M. Maréchal, N. El Kissi, J. Guindet, J. Y. Sanchez, *J. Power Sources* **2006**, *153*, 198–209.
- [261] M. S. Bernatowicz, Y. Wu, G. R. Matsueda, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2497–2504.
- [262] M. S. Braiman, D. M. Briercheck, K. M. Kriger, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 4744–4750.
- [263] B. E. Bowler, A. Dong, W. S. Caughey, *Biochemistry* **1994**, *33*, 2402–2408.
- [264] S. Iyakwari, H. J. Glass, P. B. Kowalczyk, *J. Near Infrared Spectrosc.* **2013**, *21*, 223–229.
- [265] G. R. Hunt, *Geophysics* **1977**, *42*, 501–511.
- [266] M. Takeuchi, G. Martra, M. Anpo, *J. Near Infrared Spectrosc.* **2009**, *17*, 373–384.
- [267] S. Tsuchikawa, S. Tsutsumi, *J. Mater. Sci. Lett.* **1998**, *17*, 661–663.
- [268] J. Wang, M. G. Sowa, M. K. Ahmed, H. H. Mantsch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4748–4755.
- [269] S. J. Lee, K. H. Min, H. J. Lee, A. N. Koo, H. P. Rim, B. J. Jeon, Y. Jeong, J. S. Heo, S. C. Lee, *Biomacromolecules* **2011**, *12*, 1224–1233.
- [270] T. Akagi, M. Higashi, T. Kaneko, T. Kida, M. Akashi, *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 297–303.
- [271] J. V. Herrklotz, Masterarbeit Universität Wien, **2012**.
- [272] A. F. Thünemann, S. General, *J. Control. Release* **2001**, *75*, 237–247.
- [273] A. F. Thünemann, S. General, *Langmuir* **2000**, *16*, 9634–9638.
- [274] C. a Lucy, R. S. Underhill, *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 1045.
- [275] G. F. De Paula, G. I. Netto, L. H. C. Mattoso, *Polymers (Basel)*. **2011**, *3*, 928–941.
- [276] J. A. Tamadat, C. J. King, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, *29*, 1327–1333.
- [277] K. N. Grew, W. K. S. Chiu, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, B327–B337.
- [278] A. Z. Weber, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A1008–A1015.
- [279] P. Choi, N. H. Jalani, R. Datta, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, E123–E130.
- [280] Y. Jeon, J. Sung, C. Seo, H. Lim, H. Cheong, M. Kang, B. Moon, Y. Ouchi, D. Kim, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 4735–4740.
- [281] A. C. Macmillan, T. M. McIntire, S. A. Epstein, S. A. Nizkorodov, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 29458–29466.
- [282] X. J. Matyjaszewski K, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921–2990.
- [283] H. He, M. Zhong, D. Luebke, H. Nulwala, K. Matyjaszewski, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2014**, *52*, 2175–2184.
- [284] V. Szczepanski, I. Vlassiuk, S. Smirnov, *J. Memb. Sci.* **2006**, *281*, 587–591.
- [285] A. A. Issa, A. S. Luyt, *Polymers (Basel)*. **2019**, *11*, 537.
- [286] C. Maton, N. De Vos, C. V Stevens, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5963–5977.
- [287] R. D. Puts, D. Y. Sogah, *Macromolecules* **1997**, *30*, 7050–7055.
- [288] U. Wendler, J. Bohrisch, W. Jaeger, G. Rothe, H. Dautzenberg, *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 185–190.

---

---

## **Erklärung A**

---

25. Oktober 2019

### **Erklärung**

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Unterschrift



---

---

## **Erklärung B**

---

25. Oktober 2019

### **Erklärung der Übereinstimmung**

Ich erkläre hiermit, dass die elektronische Version der Doktorarbeit mit der schriftlichen Version übereinstimmt. Die elektronische Version liegt dem Prüfungssekretariat vor.

Unterschrift

## Anhang

### Anhang I - Messungen durch Dynamische Lichtstreuung

#### Size Distribution Report by Volume v2.2



##### Sample Details

Sample Name: 150 Arg 10 mM OA stammlsg 1

SOP Name: JStott-oleic acid.sop

General Notes:

File Name: Stott2019.dts

Dispersant Name: Water

Record Number: 811

Dispersant RI: 1,330

Material RI: 1,46

Viscosity (cP): 0,8872

Material Absorbion: 0,100

Measurement Date and Time: Montag, 7. Oktober 2019 ...

##### System

Temperature (°C): 25,0

Duration Used (s): 60

Count Rate (kcps): 400,7

Measurement Position (mm): 4,65

Cell Description: Disposable sizing cuvette

Attenuator: 11

##### Results

	Size (d.n...	% Volume:	St Dev (d.n...
Z-Average (d.nm): 6,027	Peak 1: 2,247	100,0	0,8265
Pdi: 0,338	Peak 2: 22,67	0,0	17,22
Intercept: 0,848	Peak 3: 0,000	0,0	0,000

Result quality **Refer to quality report**

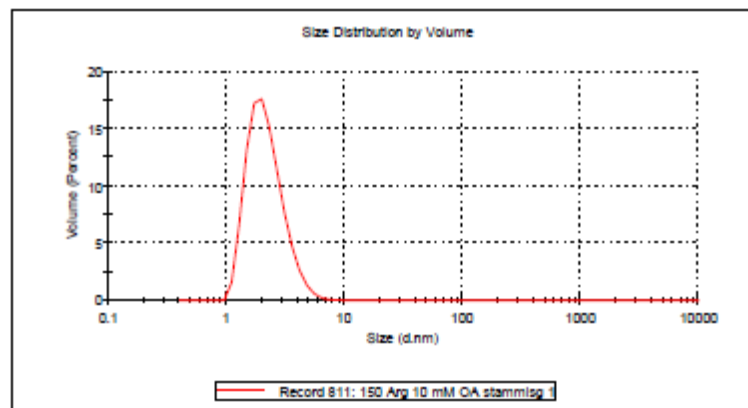
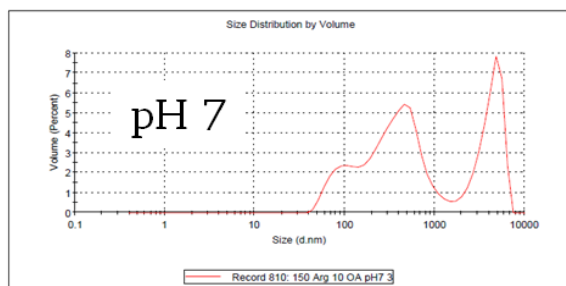


Abbildung 130: DLS-Report 150 mM Arginin-/Ölsäure-Stammlösung (pH 10.66).

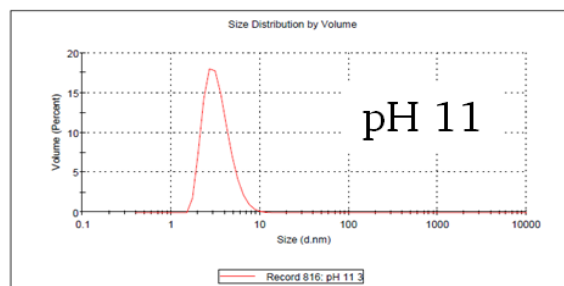
## Results

	Size (d.nm)	% Volume:	St Dev (d.nm)
Z-Average (d.nm): 204,1	Peak 1: 96,29	15,0	28,21
Pdl: 0,280	Peak 2: 452,3	50,2	261,7
Intercept: 0,970	Peak 3: 4268	34,8	1224
Result quality Good			



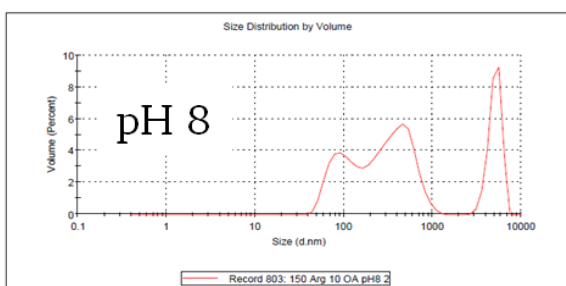
## Results

	Size (d.nm)	% Volume:	St Dev (d.nm)
Z-Average (d.nm): 5,455	Peak 1: 3,395	100,0	1,219
Pdl: 0,277	Peak 2: 4633	0,0	1037
Intercept: 0,859	Peak 3: 0,000	0,0	0,000
Result quality Refer to quality report			



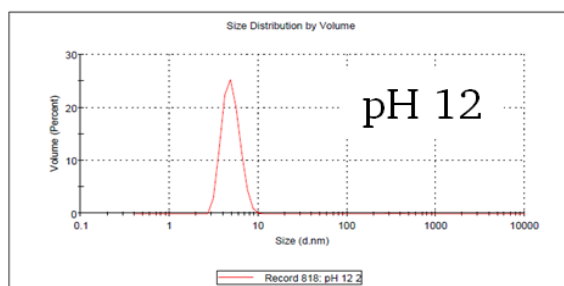
## Results

	Size (d.nm)	% Volume:	St Dev (d.nm)
Z-Average (d.nm): 175,0	Peak 1: 101,8	26,1	33,67
Pdl: 0,281	Peak 2: 412,9	47,3	190,3
Intercept: 0,973	Peak 3: 5084	26,6	812,5
Result quality Good			



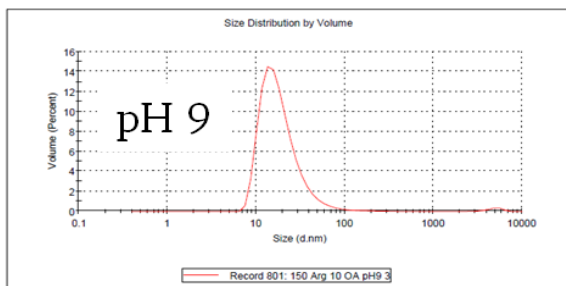
## Results

	Size (d.nm)	% Volume:	St Dev (d.nm)
Z-Average (d.nm): 203,6	Peak 1: 338,9	0,1	85,95
Pdl: 0,694	Peak 2: 5,009	99,9	1,134
Intercept: 0,988	Peak 3: 0,000	0,0	0,000
Result quality Refer to quality report			



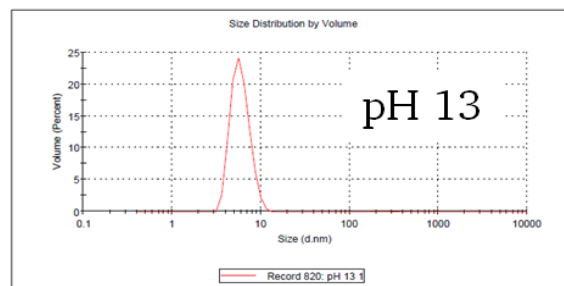
## Results

	Size (d.nm)	% Volume:	St Dev (d.nm)
Z-Average (d.nm): 45,19	Peak 1: 20,32	98,9	16,70
Pdl: 0,400	Peak 2: 4921	1,1	890,3
Intercept: 0,969	Peak 3: 0,000	0,0	0,000
Result quality Good			



## Results

	Size (d.nm)	% Volume:	St Dev (d.nm)
Z-Average (d.nm): 174,8	Peak 1: 317,1	0,2	91,13
Pdl: 0,778	Peak 2: 5,979	99,8	1,460
Intercept: 0,956	Peak 3: 0,000	0,0	0,000
Result quality Refer to quality report			



## Results

	Size (d.nm)	% Volume:	St Dev (d.nm)
Z-Average (d.nm): 11,19	Peak 1: 5,422	99,9	1,968
Pdl: 0,439	Peak 2: 70,71	0,0	43,86
Intercept: 0,925	Peak 3: 4672	0,0	1015
Result quality Refer to quality report			

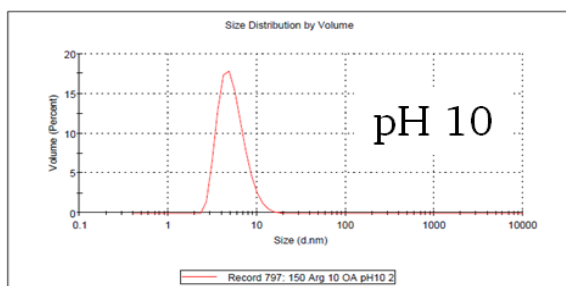


Abbildung 131: DLS-Reporte der Arginin- /Ölsäure-Stammlösung (S) bei verschiedenen pH-Werten.

## Anhang II - Weitere elektrodialytische Messungen mit funktionalisierten PAOX-Membranen

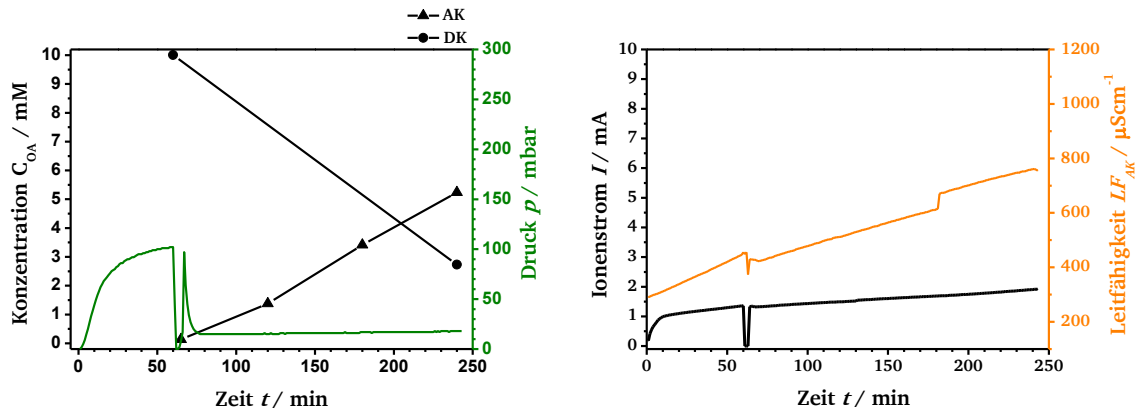


Abbildung 132: Elektrodialytische Messung einer n-octylsilan funktionalisierten PAOX-Membran. Auftragung der Oleationenkonzentration sowie des Druckes in der DK gegen die Messzeit (links). Auftragung des Ionenstroms sowie der Leitfähigkeit der Akzeptorkammerlösung gegen die Messzeit (rechts). Mit 150 mM Argininlösung als AK-Lösung und 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäurelösung als DK-Lösung (ab 60. Minute, zuvor reine 150 mM Argininlösung) sowie einer angelegten Spannung von 20 Volt.

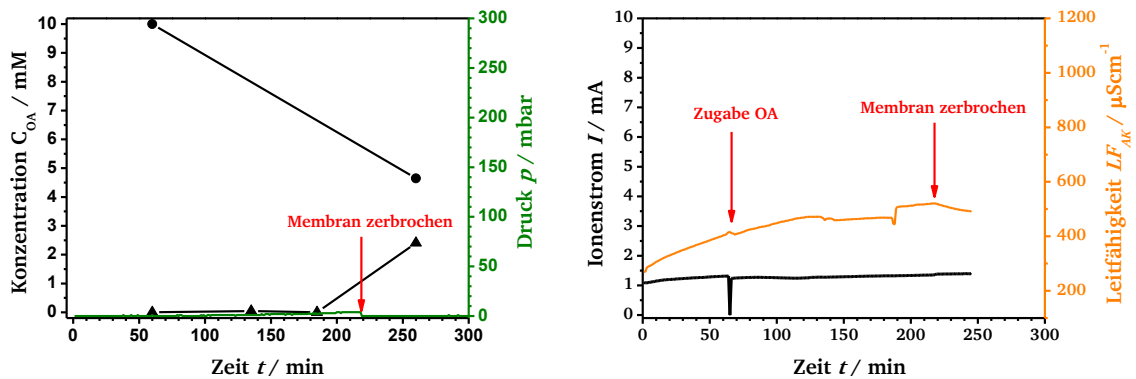


Abbildung 133: Elektrodialytische Messung einer pLys-MeI funktionalisierten PAOX-Membran. Auftragung der Oleationenkonzentration sowie des Druckes in der DK gegen die Messzeit (links). Auftragung des Ionenstroms sowie der Leitfähigkeit der Akzeptorkammerlösung gegen die Messzeit (rechts). Mit 150 mM Argininlösung als AK-Lösung und 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäurelösung als DK-Lösung (ab 60. Minute, zuvor reine 150 mM Argininlösung) sowie einer angelegten Spannung von 20 Volt.

### Anhang III - Weitere elektrodialytische Messungen mit funktionalisierten ALOX-Membranen

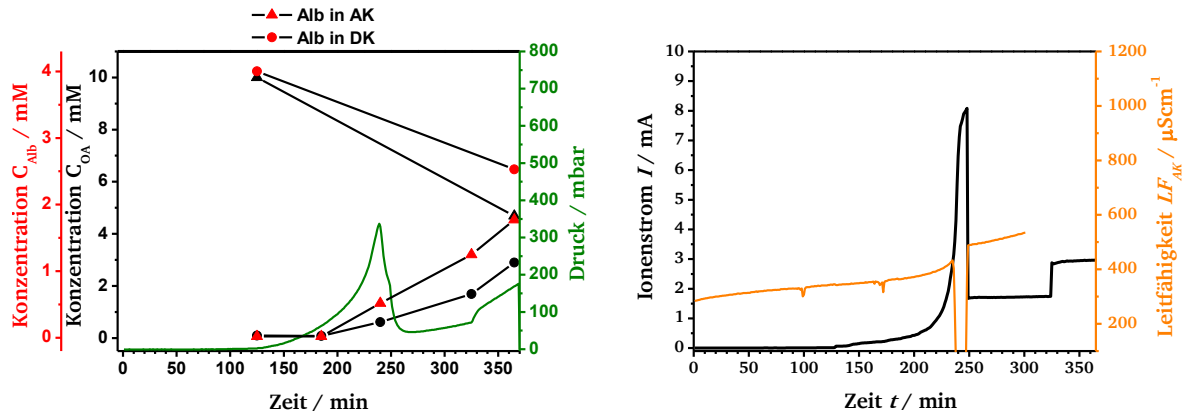


Abbildung 134: n-octyl ALOX 80, 20 30 V Elektrodialytische Messung einer n-octylsilane funktionalisierten ALOX-Membran. Auftragung der Oleationenkonzentration und des Druckes in der DK gegen die Messzeit (links). Auftragung des Ionenstroms sowie der Leitfähigkeit der Akzeptorkammerlösung gegen die Messzeit (rechts). Mit 150 mM Argininlösung als AK-Lösung und 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäure-/ 4 gL<sup>-1</sup> Albuminlösung als DK-Lösung sowie einer angelegten Spannung von 80 (bis 250. Minute), 20 (251. bis 330. Minute) und 30 Volt (331. bis 370. Minute).

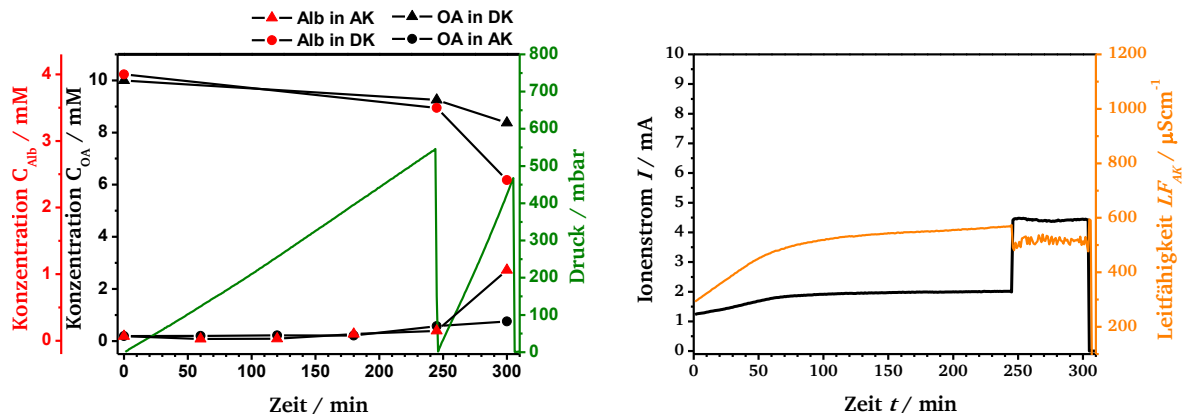


Abbildung 135: Elektrodialytische Messung einer pBzG funktionalisierten ALOX-Membran. Auftragung der Oleationenkonzentration und des Druckes in der DK gegen die Messzeit (links). Auftragung des Ionenstroms sowie der Leitfähigkeit der Akzeptorkammerlösung gegen die Messzeit (rechts). Mit 150 mM Argininlösung als AK-Lösung und 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäure-/ 4 gL<sup>-1</sup> Albuminlösung als DK-Lösung sowie einer angelegten Spannung von 20 Volt (bis 260. Minute) und 40 Volt (261. bis 300. Minute).



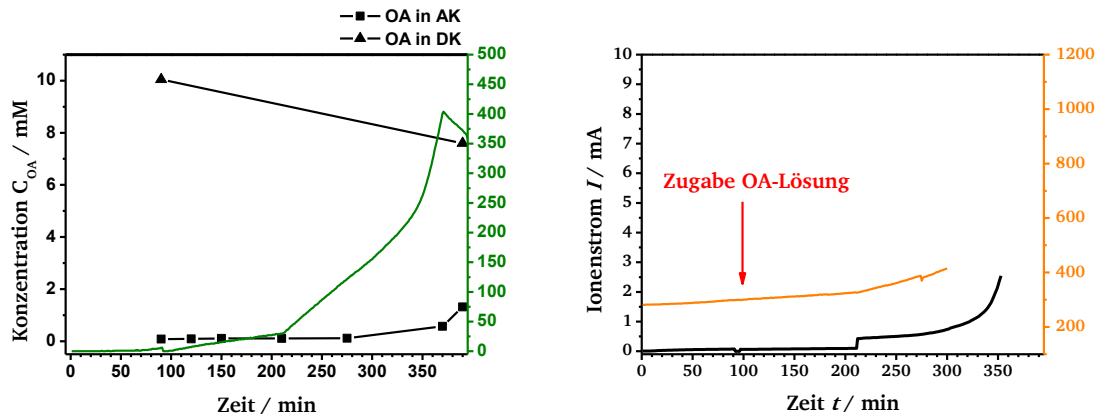


Abbildung 136: Elektrodialytische Konditionierungssession einer pPA (Xerogel) funktionalisierten ALOX-Membran. Auftragung der Oleationenkonzentration und des Druckes in der DK gegen die Messzeit (links). Auftragung des Ionenstroms sowie der Leitfähigkeit der Akzeptorkammerlösung gegen die Messzeit (rechts). Mit 150 mM Argininlösung als AK-Lösung und 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäurelösung als DK-Lösung sowie einer angelegten Spannung von 20 Volt (bis 210. Minute), 40 Volt (211. bis 350. Minute) und 0 Volt (351. bis 370. Minute).

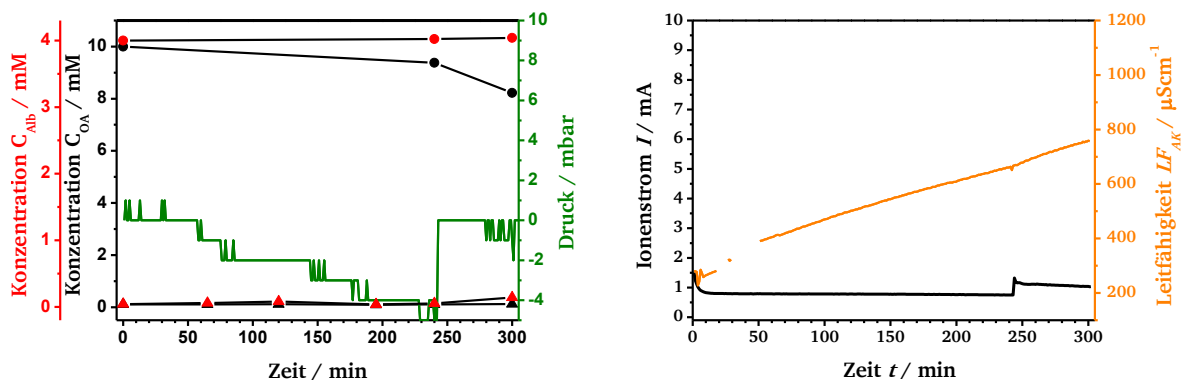


Abbildung 137: Elektrodialytische Messung einer pLys-Guamidinyl funktionalisierten ALOX-Membran. Auftragung der Oleationenkonzentration und des Druckes in der DK gegen die Messzeit (links). Auftragung des Ionenstroms sowie der Leitfähigkeit der Akzeptorkammerlösung gegen die Messzeit (rechts). Mit 150 mM Argininlösung als AK-Lösung und 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäure-/ 4 gL<sup>-1</sup> Albuminlösung als DK-Lösung sowie einer angelegten Spannung von 20 Volt (bis 245. Minute) und 40 Volt (246. bis 300. Minute).

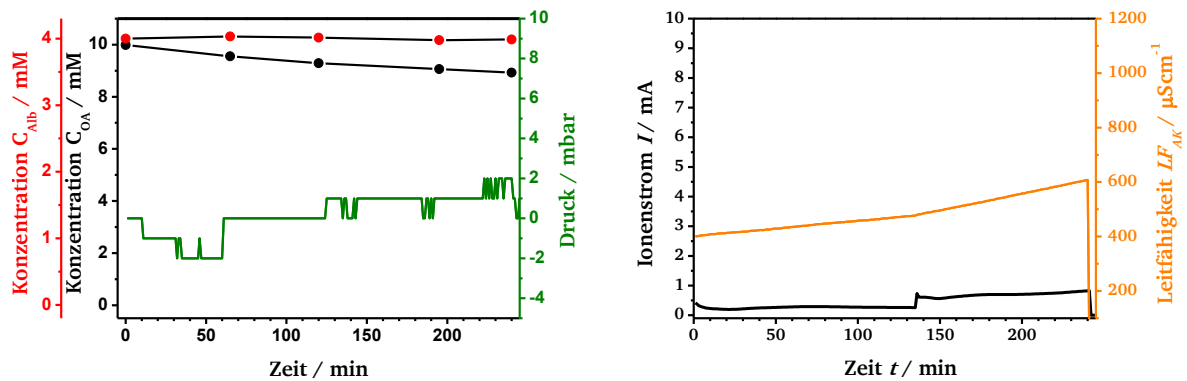


Abbildung 138: Elektrodialytische Messung einer pLys-Guanidinyll funktionalisierten ALOX-Membran. Auftragung der Oleationenkonzentration und des Druckes in der DK gegen die Messzeit (links). Auftragung des Ionenstroms sowie der Leitfähigkeit der Akzeptorkammerlösung gegen die Messzeit (rechts). Mit 2.15 mM PEI-Lösung als AK-Lösung und 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäure-/ 4 gL<sup>-1</sup> Albuminlösung als DK-Lösung sowie einer angelegten Spannung von 20 Volt (bis 135. Minute) und 60 Volt (136. bis 300. Minute).

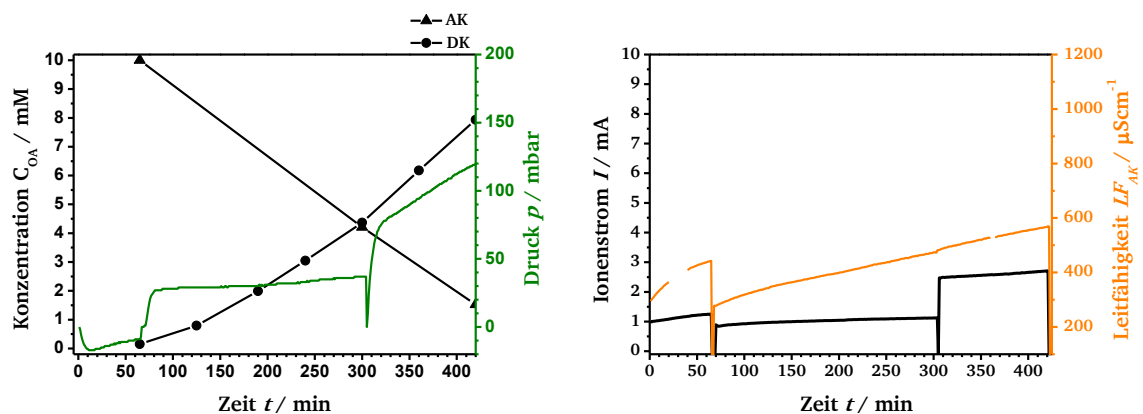


Abbildung 139: Elektrodialytische Messung einer pVBC-MeImCl (grafting to) funktionalisierten ALOX-Membran. Auftragung der Oleationenkonzentration und des Druckes in der DK gegen die Messzeit (links). Auftragung des Ionenstroms sowie der Leitfähigkeit der Akzeptorkammerlösung gegen die Messzeit (rechts). Mit 150 mM Argininlösung als AK-Lösung und 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäurelösung als DK-Lösung sowie einer angelegten Spannung von 20 Volt (bis 305. Minute) und 40 Volt (306. bis 425. Minute).

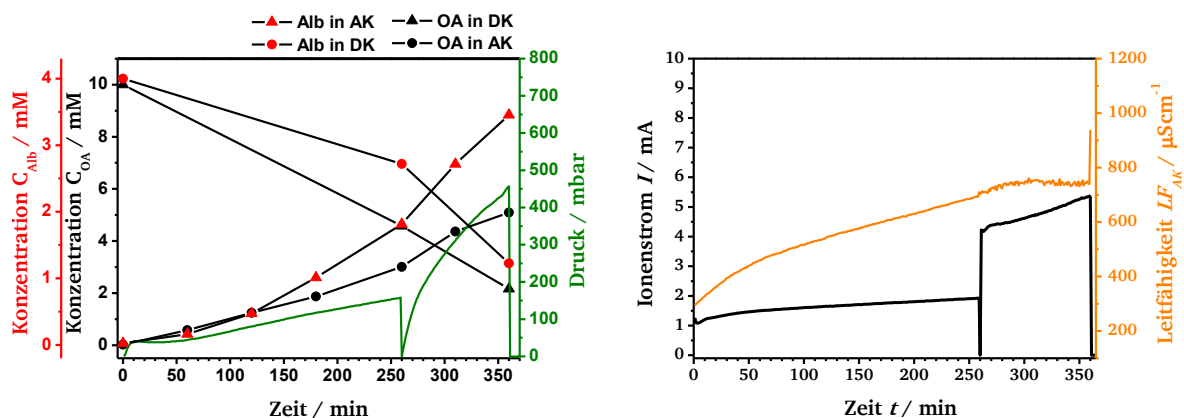


Abbildung 140: Elektrodialytische Messung einer pVBC-MeImCl (grafting to) funktionalisierten ALOX-Membran. Auftragung der Oleationenkonzentration und des Druckes in der DK gegen die Messzeit (links). Auftragung des Ionenstroms sowie der Leitfähigkeit der Akzeptorkammerlösung gegen die Messzeit (rechts). Mit 150 mM Argininlösung als AK-Lösung und 150 mM Arginin-/ 10 mM Ölsäure-/ 4 gL<sup>-1</sup> Albuminlösung als DK-Lösung sowie einer angelegten Spannung von 20 Volt (bis 270. Minute) und 40 Volt (271. bis 375. Minute).

#### Anhang IV - Weitere IR-Spektren

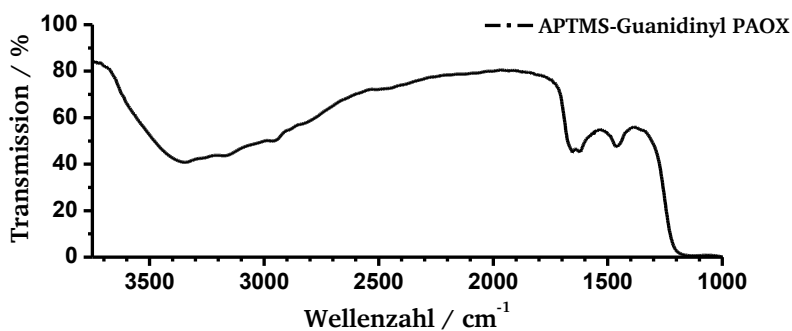


Abbildung 141: IR-Spektrum (Transmission) einer APTMS-Guanidinyll funktionalisierter PAOX-Membran.

---

## Anhang V - Gelpermeationschromatographie-Messungen

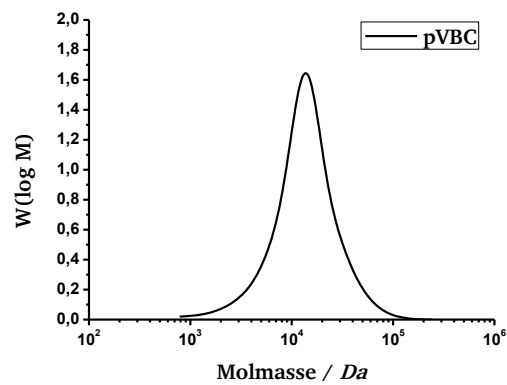


Abbildung 142: Gelpermeationschromatogramm des synthetisierten Polyvinylbenzylchlorids (pVBC). Kalibration mit Polystyrol (klein und groß).

## Anhang VI - Tabellarische Zusammenfassung der wichtigsten Parameter der funktionalisierten Membranen sowie den elektrodialytischen Messungen

---

Tabelle 1: Zusammenfassung der wichtigsten Parameter der in dieser Arbeit diskutierten elektrolytischen Messungen

Trägermaterial	Funktionalisierung	Kontaktwinkel Wasser in °	$J_{OA}@20V$ in $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	RP@20V in mbar	$J_{OA}@40V$ in $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	RP@40V in mbar	DK-Lösung	AK-Lösung	Stabilität des Polymerfilms	Beobachtung	Kapitel
PAOX	unmodifiziert	n.m.	103±8	7	-	-	Arg/OA	Arg	-	schwacher EOF	4.2.1.
PAOX	unmodifiziert	n.m.	-	-	166±39	18	Arg/OA/Alb	Arg	-	schwacher EOF	4.2.1.
PAOX	unmodifiziert	n.m.	79±14	6	156±99	33	Arg/OA/Alb	Arg	-	schwacher EOF	4.2.1.
PAOX	pBzG	129.3±0.3/ 116.3±1.7	0	-	-	-	Arg/OA	Arg	hoch	verstopfte Poren	4.2.2.
PAOX	pPA	127.7±0.5/ 125.7±1.1	65±18	32	-	-	Arg/OA	Arg	hoch	starker EOF	4.2.3
PAOX	ppA	-	82±17	49	-	-	Arg/OA/Alb	Arg	hoch	starker EOF	4.2.3.
PAOX	pLys-C <sub>12</sub>	132.8±0.9/ 123.1±2.7	0	-	-	-	Arg/OA	Arg	hoch	verstopfte Poren	4.2.7.
PAOX	pLys-Benzyl	61.1±0.7/ 56.1±0.4	0	-	-	-	Arg/OA	Arg	gering	Entnetzung	4.2.8.
PAOX	pLys-Gua	n.m.	0	-	-	-	Arg/OA	Arg	gering	Entnetzung	4.2.9.
ALOX	unmodifiziert	n.m.	94±9	44	n.l.	98	Arg/OA	Arg	-	schwacher EOF	4.3.1.
ALOX	unmodifiziert	-	58±12	42	124±66	124	Arg/OA/Alb	Arg	-	mittelstarker EOF	4.3.1.
ALOX	pBzG	121.8±2.5	14±3	-	7±1	-	Arg/OA	Arg	gering	extremer EOF	4.3.2.
ALOX	pBzG	-	6±2	-	0	-	Arg/OA/Alb	Arg	gering	extremer EOF	4.3.2.
ALOX	pPA	126.5±0.3	72±7	31	108±28	77	Arg/OA	Arg	hoch	starker EOF	4.3.3.
ALOX	pPA	-	54.5	44	113±23	324	Arg/OA/Alb	Arg	hoch	starker EOF	4.3.3.
ALOX	pPA(Xerogel)	127.0±2.6	Gelbildung	-	Gelbildung	-	Arg/OA	PEI	gering	kein EOF	4.3.4.
ALOX	pPA(Xerogel)	-	Gelbildung	-	Gelbildung	-	Arg/OA/Alb	PEI	gering	schwacher EOF	4.3.4.
ALOX	pLys	15.0±2.2	n.l.	n.m.	n.l.	69	Arg/OA	Arg	hoch	schwacher EOF	4.3.6.
ALOX	pLys	-	54±6	29	n.l.	55	Arg/OA/Alb	Arg	hoch	schwacher EOF	4.3.6.
ALOX	pLys-Gua	n.m.	n.l.	41	165±13	59	Arg/OA	Arg	hoch	schwacher EOF	4.3.7.
ALOX	pLys-Gua	-	n.l.	36	n.l.	74	Arg/OA/Alb	Arg	hoch	schwacher EOF	4.3.7.
ALOX	pLys-Methyl	10.3±7.3	0	-	0	-	Arg/OA/Alb	Arg	hoch	kein EOF	4.3.8.
ALOX	pLys-Methyl	-	-	-	0	-	Arg/OA/Alb	Arg	hoch	kein EOF	4.3.8.
ALOX	pLys-Methyl	-	-	-	0	-	Arg/OA	PEI	hoch	kein EOF	4.3.8.
ALOX	pLys-Benzyl	77.7±8.7	80±9	19	n.l.	32	Arg/OA	Arg	gering	schwacher EOF	4.3.9.
ALOX	pLys-Benzyl	-	36±4	24	43±14	41	Arg/OA/Alb	Arg	gering	schwacher EOF	4.3.9.
ALOX	pLys-C <sub>12</sub>	129.1±1.5	86±9	n.m.	92±25	101	Arg/OA	Arg	hoch	mittelstarker EOF	4.3.10.
ALOX	pLys-C <sub>12</sub>	-	51±6	33	130±24	79	Arg/OA/Alb	Arg	hoch	starker EOF	4.3.10.
ALOX	pVBC-MelmCl	n.m.	96±11	16	n.l.	57	Arg/OA	Arg	hoch	schwacher EOF	4.4.2.
ALOX	pVBC-MelmCl	n.m.	Gelbildung	-	Gelbildung	-	Arg/OA	Arg	hoch	minimaler EOF	4.4.3.
ALOX	pVBC-MelmCl	-	0	-	0	-	Arg/OA	Arg	hoch	minimaler EOF	4.4.3.
ALOX	pVBC-MelmCl	-	0	-	-	-	Arg/OA	Arg	hoch	mittelstarker EOF	4.4.3.
ALOX	pVBC-MelmCl	-	-	-	0	-	Arg/OA	Arg	hoch	starker EOF	4.4.3.